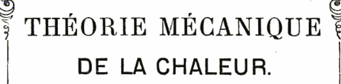
THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR PAR G.-A. HIRN: EXPOSITION…

Gustave Adolphe Hirn





THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

PREMIÈRE PARTIE.

EXPOSITION ANALYTIQUE ET EXPÉRIMENTALE.

PAR

G.-A. HIRN,

Membre honoraire de la Société des Sciences naturelles de Zurich,
de la Société batave de philosophie expérimentale de Rotterdam, de la
Société industrielle de Mulhouse,
de la Société jurassienne d'émulation de Montbéliard.

SECONDE ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE.

PARIS,

CHEZ GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
55, QUAI DES AUGUSTINS.

1865.

THÉORIE MÉCANIQUE

DE LA CHALEUR.

EXPOSITION ANALYTIQUE

ET EXPÉRIMENTALE.

COLMAR. — IMP. DE CH.-M. HOFFMANN, IMPRIMEUR DE LA PRÉFECTURE.

THÉORIE MÉCANIQUE
DE LA CHALEUR.

PREMIÈRE PARTIE.

EXPOSITION ANALYTIQUE
ET EXPÉRIMENTALE

PAR

G.-A. HIRN,

Membre honoraire de la Société des Sciences naturelles de Zurich,
de la Société batave de philosophie expérimentale de Rotterdam, de la
Société industrielle de Mulhouse,
de la Société jurassienne d'émulation de Montbéliard.

SECONDE ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE.



PARIS,

CHEZ GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
55, QUAI DES AUGUSTINS.

1865.

A

Monsieur Combes,

MEMBRE DE L'INSTITUT DE FRANCE,

A L'HOMME DE BIEN, AU SAVANT ÉMINENT ET MODESTE

HOMMAGE D'AMITIÉ ET DE SYMPATHIE

DE SON BIEN AFFECTIONNÉ

G.-A. HIRN.

PRÉFACE.

Ceci n'est point, selon l'expression généralement adoptée, une seconde édition revue, corrigée et considérablement augmentée : autrement dit, une simple réimpression avec addition de notes.

L'accueil, si flatteur pour moi, qu'a reçu dans le monde scientifique mon ouvrage de 1862, m'a imposé l'obligation de sortir de la formule ordinaire et de faire mieux, dans la mesure de mes forces.

J'ai donc refondu le travail en entier, quant au fond et quant à la forme ; j'y ai ajouté beaucoup, j'en ai retranché plus encore. J'ai tâché, en un mot, de perfectionner et non de répéter, et je pense avoir fait un livre nouveau.

Je me suis proposé un triple but : approprier l'ouvrage à l'enseignement supérieur, être utile aux ingénieurs qui s'occupent de la construction des moteurs thermiques, enfin et surtout, intéresser les physiciens et les chimistes en général.

1°. Au premier point de vue, j'ai cherché à rendre mon exposition aussi claire et aussi méthodique que possible ; je me suis, dans l'ensemble comme dans les détails, conformé à un plan unique. J'ai éloigné tout ce qui, de près ou de loin, peut ressembler à une hypothèse, à une idée préconçue.

Sachant combien tout ce qui touche même de loin aux questions philosophiques et métaphysiques semble encore suspect à la plupart des hommes de science, j'ai non seulement évité l'apparence même de discussions de ce genre

dans le cours de ce livre, mais j'ai pris le parti de séparer, en un volume totalement distinct de celui-ci, l'exposé de ce que je considère comme l'expression de la vérité dans l'interprétation supérieure des phénomènes naturels; j'ai pu ainsi donner à ce second ouvrage les développements qu'il comportait, mais qui, aux yeux de bien des personnes, eussent été déplacés à la fin d'un ouvrage de physique mathématique. Pour me conformer à mon plan général, j'ai dû tout écrire moi-même d'un jet, et j'ai dû renoncer, à mon grand regret, à donner sous forme distincte, dans ce volume, ma traduction du beau livre de Zeuner. Mais j'ai fait en sorte que le lecteur n'y perde pas : j'ai mis à profit une bonne partie des matériaux de cette traduction, et si j'ai supprimé quelques développements, j'ai ajouté d'autres travaux plus récents du même auteur ; j'ai conservé même, en certains passages, sa narration intacte. A peine ai-je besoin de dire qu'en agissant ainsi, je l'ai fait avec le plein assentiment de mon ami Zeuner ; et je remercie ici ce savant, aussi supérieur de cœur que d'intelligence, de la marque d'amitié qu'il m'a donnée en cette circonstance.

2°. Au second point de vue, j'ai fait tout autre chose que ce qu'attendaient peut-être beaucoup de mes lecteurs. Au lieu de présenter des applications multipliées de la théorie aux machines caloriques, je me suis renfermé au contraire dans une sorte de critique générale. J'ai la certitude cependant qu'après lecture et réflexion, la plupart des personnes m'approuveront. Si, dans son origine, la théorie thermodynamique a été transportée et utilisée surtout dans le domaine de la mécanique appliquée, si elle a été mise en quelque sorte à l'épreuve dans la traduction des phénomènes qui s'offrent dans les moteurs à gaz, à vapeur, etc., il n'en est pas moins clair que son cercle est bien plus vaste, et que ce n'est pas à une espèce d'utilisme pratique qu'il est

permis de la borner. J'ai pensé que dans un livre de science pure, il serait déplacé de faire de la technologie ; et j'ai cherché simplement à tracer les règles qui s'imposent à l'étude des moteurs thermiques, à montrer qu'il est désormais impossible de s'occuper, même sous forme toute pratique, de la construction de ces moteurs, sans posséder à fond la nouvelle doctrine.

3°. Enfin au troisième point de vue, j'ai tâché d'être neuf, tout au moins pour la forme, sans *viser* à la nouveauté ou à l'originalité. On peut dire sans la moindre exagération que la théorie thermo-dynamique a changé la face de la physique toute entière ; et il n'y a pas plus d'exagération à dire que les progrès ultérieurs de la chimie elle-même sont intimement liés à cette doctrine. Je suis fort loin de dire qu'en ce sens j'aie abordé la question sous toutes ses faces ; j'ajoute au contraire très modestement que je l'ai traitée du côté où je l'ai saisie le plus clairement.

J'ai cherché dans cette partie de la narration à rester ce que je suis : physicien-observateur, me servant de l'analyse comme d'un moyen d'investigation aussi loin que mes forces me le permettent, mais controlant toujours, soit explicitement soit implicitement, les équations à l'aide des données de l'expérience. Je dirai à cet égard que, par une sorte d'acquit de conscience, j'ai répété une bonne partie de mes expériences premières, même celles dont j'étais le plus sûr ; que j'en ai fait un grand nombre de nouvelles pour vérifier l'exactitude des données analytiques, et que je ne les cite même pas toutes, de crainte de tomber dans des longueurs. Par la même raison encore, j'ai évité soigneusement dans la narration, toute spéculation, toute déduction hasardée, toute conclusion qui n'eût pas un caractère d'évidence.

Voulant donner à ce livre le caractère d'un traité proprement dit, j'en ai éliminé les discussions entre personnes, et,

en ce qui me concerne moi-même, j'ai évité de répondre, autrement que par des équations algébriques, à un très petit nombre de critiques mal fondées qui ont éte faites d'une ou deux propositions de mon précédent volume. Par la même raison, j'ai supprimé la partie historique et biographique qui m'eût forcé de faire de trop longues comparaisons entre le passé et le présent de la science; il m'a semblé que pour le moment il vaut mieux, dans un traité spécial, indiquer clairement ce qui est, que de s'arrêter sur ce qui était. J'ajoute d'ailleurs que la partie historique a été très bien traitée dans plusieurs de nos publications scientifiques périodiques. Dans nos Annales de Chimie et de Physique par exemple, M. Verdet a toujours su faire ressortir avec la plus grande équité les droits de tel ou tel auteur à la priorité. J'ai donc traité la théorie thermo-dynamique comme étant tout-à-fait du domaine public; je n'ai que rarement indiqué les auteurs de tel ou tel nouveau progrès; je ne l'ai pas fait plus pour moi que pour autrui. Partout, autant que possible, je parle collectivement au nom de mes lecteurs; et là même où j'emploie le *je* personnel, cela ne signifie en aucune façon que j'entende m'attribuer ce que je démontre. J'espère que dans tout l'ensemble de l'ouvrage, mais surtout dans le Chapitre III du Livre III et dans les Livres IV et V, le lecteur trouvera plus d'une expérience, plus d'une proposition, plus d'une idée neuves : mais ici même, je ne vise ni à la nouveauté ni à la priorité. J'ai toujours eu trop à me louer de la bienveillance de la critique, pour ne pas m'en référer pleinement à son équité aujourd'hui encore.

J'ajoute maintenant que si ce nouveau travail est accueilli avec quelque faveur, ce n'est pas à moi seul que j'en attribuerai le mérite. J'ai eu le bonheur d'être guidé et encouragé par deux de nos savants les plus capables, certes, de bien juger : qu'ils me permettent de les remercier pour leur

bienveillante amitié. M. Faye m'a donné les indications les plus utiles et les plus sages quant à la méthode, quant au plan général de l'ouvrage, quant à la subdivision, en deux volumes tout-à-fait distincts, de ce que j'avais d'abord réuni en un seul : je me suis scrupuleusement conformé à ses avis. Comme mathématicien, M. Bour m'a maintes fois rendu attentif à la défectuosité de telle ou telle démonstration, au manque de clarté de tel ou tel passage.

Que le vénérable savant qui a bien voulu accepter la dédicace de ce volume reçoive aussi mes plus vifs remercîments. Il y a quelques années déjà, et avant que je n'eusse le bonheur de le connaître, il a porté son attention bienveillante sur l'un de mes premiers travaux de mécanique expérimentale; et depuis lors je l'ai trouvé toujours, comme un bon parent, prêt à m'appuyer de sa personne et de ses conseils. Qu'il reçoive l'expression de ma plus affectueuse gratitude!

Logelbach, près Colmar, août 1864.

G.-A. HIRN.

TABLE RAISONNÉE

DES MATIÈRES.

THÉORIE MÉCANIQUE

DE

LA CHALEUR.

LIVRE PREMIER.

CHAPITRE I.

DÉFINITION PRÉLIMINAIRE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

De toutes les Sciences naturelles et exactes, la Mécanique et la Physique sont certainement celles qui, à un examen même superficiel, ont le plus de points de rapprochement, le plus de ressemblance. Dans les Traités de Physique, si élémentaires qu'ils soient, on est conduit à exposer au moins les principes fondamentaux de l'équilibre et du mouvement des corps liquides ou gazeux; on y décrit la machine à vapeur, et d'ailleurs aussi, une foule d'appareils qui, de fait, constituent de vraies machines et fonctionnent comme telles. De même, en Mécanique, on est obligé de recourir finalement à l'étude des *propriétés intimes* des corps pour pouvoir déterminer les lois de leur équilibre et de leurs mouvements, surtout lorsque ceux-ci se rapportent aux parties internes. Cependant jusqu'ici, ces points de rapprochement et de ressemblance dépendaient de ce que la Mécanique et la Physique traitent, chacune à sa façon, plusieurs sujets communs; de ce qu'elles recourent de la même manière à l'analyse mathématique; de ce que, dans l'ordre expérimental, elles se prêtent un secours mutuel et continu, bien plutôt qu'elles n'indiquaient une parenté réelle et nécessaire. Lorsque, dans les Traités de Mécanique, on traitait du frottement et du

1

choc des corps non élastiques, on pouvait, sans trop de contre-sens, ne tenir aucun compte du calorique qui se manifeste pendant ces phénomènes, et qui seul représente la force vive autrement perdue, anéantie par le choc, par le frottement: on le pouvait, dis-je, sans trop de contre-sens, puisque la dépendance numérique existant ici entre la quantité de chaleur produite et le travail dépensé était entièrement ignorée. De même, lorsque, dans les Traités de Physique, on énumérait les sources diverses de chaleur, et qu'on mentionnait comme telles le frottement, le choc, la compression des corps, on pouvait, par la même raison aussi, faire abstraction du travail dépensé pour produire ces phénomènes; lorsqu'on y décrivait les fonctions de la machine à vapeur, on pouvait les expliquer en ne s'appuyant que sur les propriétés seules de la vapeur d'eau, quoique, à dire vrai, il n'ait jamais été logique de ne pas regarder ici, en toute hypothèse, le calorique comme la force active dans la machine.

Quoiqu'il en soit, aujourd'hui un trait d'union nouveau unit les deux sciences; ce lien est tellement intime qu'il n'est plus possible, sans un contre-sens trop flagrant, de les séparer, de les étudier ou de les enseigner isolément. Ce lien indissoluble, c'est la *théorie mécanique* de la chaleur, ou, ce qui revient absolument au même, ce sont les faits simples et positifs sur lesquels cette théorie repose.

Qu'est-ce que la théorie mécanique de la chaleur?

Si la plupart des définitions n'avaient le défaut très-grave d'exiger, pour être saisies, la connaissance détaillée et approfondie de ce qu'elles prétendent faire connaître, et si, par ce fait même, elles ne devenaient pas superflues, nous dirions que cette théorie est une doctrine qui, *indépendamment de toute hypothèse sur la nature du calorique*, a su rattacher *tous ses effets*, statiques et dynamiques, aux principes les plus élémentaires de la Mécanique, et les traduire en formules mathématiques, comme sont traduits tous les autres phénomènes d'équilibre et de mouvement. L'exactitude de cette définition ne ressortira que peu à peu, et par le développement

du sujet. Je dois cependant en justifier de suite la partie la plus essentielle, celle qui se trouve, pour la première fois peut-être, énoncée d'une manière aussi tranchée, et qui, au premier abord sans doute, semblera la plus contestable à beaucoup de personnes.

J'ai dit : « une doctrine qui, *indépendamment de toute hypothèse* sur la nature du calorique, a su rattacher *tous ses effets*..... » Une telle assertion a besoin d'être motivée, et ce sera là le but principal de ce premier Livre. Si l'on ne jugeait que superficiellement, et d'après les apparences, on pourrait être induit à croire que, bien au contraire, la théorie repose encore exclusivement sur une hypothèse : et c'est, à dire vrai, pour cela qu'elle a été accueillie avec méfiance par un grand nombre de physiciens distingués.

En effet, en tout premier lieu, la dénomination même de théorie mécanique de la chaleur semble impliquer une interprétation particulière sur la nature du calorique. Tel n'est pourtant pas du tout le sens qu'il faut attacher à cette doctrine qui, à la vérité, conduit à des interprétations spéciales et nouvelles, mais qui peut être fondée et marcher en dehors de toute interprétation particulière. La théorie, nous ne tarderons pas à nous en convaincre, se borne à assimiler implicitement le calorique à une FORCE, ce qui est juste en toute hypothèse, et puis elle détermine, à l'aide des lois ordinaires de l'équilibre, les effets sensibles de cette FORCE. A ce point de vue le titre de « *théorie des effets statiques et dynamiques du calorique* » serait plus en harmonie que tout autre avec la vraie direction de la doctrine, qui n'a pas plus à s'enquérir de la nature propre du CALORIQUE que la Mécanique céleste, par exemple, n'a à se préoccuper de la nature de la gravitation universelle. Ces deux sciences, je le répète, nous conduisent ou nous sollicitent à des hypothèses, mais elles n'en impliquent pas nécessairement.

En second lieu, et par la raison précédente, les analystes éminents, qui, en si peu de temps, ont su élever si haut la théorie mécanique, se servent fort souvent d'expressions qui impliquent incontestablement une hypothèse sur la nature de la chaleur.

Et pourtant, il faut le dire de suite pour rester juste, les mêmes analystes, dans les démonstrations proprement dites qui forment la presque totalité de leurs travaux, ne recourent plus une seule fois à une hypothèse. En un mot, l'hypothèse qui concerne la nature du calorique et qui est à la vérité acceptée par presque tous les adhérents de la doctrine, cette hypothèse, dis-je, a été déduite de la théorie, bien loin de lui avoir servi de fondement. Je reviendrai ailleurs longuement sur cette interprétation; j'essaierai de montrer qu'elle n'est pas en harmonie avec tout l'ensemble des faits. Pour le moment je me bornerai à faire voir, sous la forme la plus élémentaire possible, que la théorie ne part point d'une hypothèse, mais qu'elle repose sur un principe universel, sans lequel aucune de nos sciences physiques ne sauraient subsister, sur ce principe : qu'il est impossible dans la nature que quelque chose se fasse avec rien.

Nihilexnihilo, nihil in nihilum, telle est l'assise fondamentale de la théorie mécanique, tel est l'axiome que je ne cesserai d'appliquer d'un bout à l'autre de cet ouvrage. Il va nous conduire à la première proposition de la théorie, à celle qui caractérise en quelque sorte toute la doctrine, et d'où découlent naturellement, sous une forme très-simple, toutes les autres propositions avec leur traduction algébrique.

Avant d'entrer en matière, je croisdevoir rappeler très sommairement le sens de différents termes dont nous aurons à nous servir à tous moments dans le cours de cet exposé, et indiquer aussi les diverses unités de mesure que j'emploierai exclusivement.

On appelle *travail mécanique* le produit d'un effort exercé en un point de l'espace, par le chemin que parcourt ce point.

On appele *force vive* le produit de la masse d'un corps par le carré de la vitesse que possède ce corps.

Voilà pour les définitious. Voyons leur sens exact.

Lorsqu'un corps, libre de se mouvoir dans une direction quelconque, est soumis à l'action d'une force dirigée dans ce sens, il

entre en mouvement, et prend à chaque instant un accroissement de vitesse qui dépend à la fois de sa propre masse, et de l'intensité de la force. Nous n'avons point pour le moment à nous demander ce qu'est une FORCE. Toute force, en agissant sur un corps, se traduit en définitive, pour nous, sous forme d'un effort, et cet effort lui-même peut par conséquent être représenté par l'action d'un poids équivalent. D'un autre côté, puisque le mouvement n'est autre chose que le résultat de l'action de la force, ou de l'effort moteur, il est clair que la vitesse acquise, combinée d'une certaine manière avec la masse du corps, doit représenter à tous moments la totalité d'action de la force, la totalité des efforts exercés jusqu'au moment qu'on considère. Nous allons voir immédiatement comment.

D'après ce qui précède, il est évident qu'un corps, libre dans une certaine direction, ne peut se mouvoir *uniformément* qu'à la condition :

1°. Ou de n'être soumis à l'action d'aucune force. C'est, par exemple, le cas d'une bille qui est placée sur un plan horizontal, et qui a reçu une impulsion (pourvu qu'on fasse abstraction ici des frottements, etc.) ;

2°. Ou d'être soumis à l'action de deux forces, de deux efforts égaux et opposés. C'est le cas, par exemple, de deux poids suspendus au bout d'un fil passant pardessus une poulie (abstraction faite aussi des frottements et du poids du fil lui-même) ; si ces poids ont reçu une impulsion, l'un descend, l'autre monte, uniformément.

A un point de vue purement géométrique, nous pouvons, dans ce second cas, faire abstraction des deux forces égales. A un point de vue physique et plus réel, nous ne le pouvons en aucune façon, sans tomber dans une grave erreur.

Par ce fait même que nos fardeaux (dans l'exemple particulier choisi) se meuvent uniformément, il est clair que l'action motrice de la force, qui se traduit ici par le poids même d'un de nos corps, est constamment *dépensée* à élever l'un au dépens de la chute de l'autre. L'action dépensée sur le poids descendant est nécessaire-

ment égale en tous points à celle qui se produit en plus sur le poids ascendant.

Ces deux actions qui ne diffèrent que par le signe + ou —, selon celle qui nous occupe pour le moment, peuvent visiblement se traduire, chacune dans sa totalité, par le produit du poids du corps, par l'espace ascendant ou descendant parcouru, autrement dit par l'expression : PH.

Pour plus de généralité, nous pouvons substituer à nos poids deux efforts égaux quelconques, et faire désormais abstraction de notre fil et de la poulie, en ayant soin d'opposer ces efforts en direction. Si alors le point d'application des deux efforts contraires se déplace, il est visible qu'il n'y aura rien de changé à la question. L'action dépensée d'une part sera encore — PH, et l'action produite d'autre part sera + PH.

Un corps qui tombe dans le vide possède à chaque instant une vitesse qui a pour expression :

$$V = \sqrt{2gH}$$

Supposons, pour plus de généralité, qu'un corps d'un poids P soit libre de se mouvoir, et qu'on exerce sur lui une pression précisément égale à ce poids : il va prendre aussi, comme s'il tombait librement dans le vide, des vitesses qui auront à chaque instant pour valeur :

$$V = \sqrt{2gH}$$

g n'étant autre chose que l'effet de l'effort moteur rapporté à l'unité de masse, et égal à la pesanteur même. On a donc :

$$PH = \frac{PV^2}{2g}$$

Comme notre poids, descendant uniformément d'une hauteur H, représente une dépense d'action égale à PH, il faudra que cette action dépensée à mettre le corps réellement en mouvement, soit représentée intégralement par ce mouvement. On aura donc :

$$PH = \frac{PV^2}{2g}$$

Mais comme *l'effort*, qui meut le corps, et qui est ici supposé égal à son poids, n'est autre chose que le produit de la quantité de matière M de ce corps par l'intensité de la force g, on a : $P = gM$ et $\frac{P}{g} = M$; et par suite :

$$PH = M \frac{V^2}{2}$$

D'où il suit, comme on a coutume de le dire en Mécanique: que le travail dépensé à mettre un corps en mouvement est égal à la moitié de la force vive que possède ce corps.

La force vive, ou le produit V^2M, est donc du travail emmagasiné dans un corps sous forme de mouvement: et elle doit, par ce fait même, le représenter, lui équivaloir intégralement. Mais je prouverai ailleurs, avec toute la clarté désirable, je l'espère, qu'à moins de faire une hypothèse particulière sur la nature des FORCES, il nous est impossible d'aller plus loin, et de confondre ces deux choses, comme on le fait en général.

Dans le cours de cet ouvrage, j'emploierai l'un ou l'autre de ces termes, selon la convenance du moment. J'éclaircis cette phrase par deux exemples très-simples.

Dans nos usines mues par la vapeur (machine à calorique), et où il s'agit en général d'un ouvrage continu et régulier à produire, la plupart des pièces des machines arrivent à un régime stable de mouvement, sinon uniforme, du moins périodique. Nous pouvons ici faire abstraction en quelque sorte de l'intensité particulière des vitesses, pour ne nous occuper que d'une vitesse générale, uniforme et invariable. Nous pouvons donc représenter toute l'action motrice du calorique par le produit d'un certain effort exercé, et d'un certain espace convenable parcouru sous l'action de cet effort.

L'emploi du terme de travail mécanique, traduit algébriquement par PH, convient ici mieux que tout autre.

S'agit-il au contraire des gaz enflammés dans une arme à feu, par exemple, où l'action de la FORCE CALORIQUE a pour effet de tirer du repos un corps plus ou moins libre, le *boulet*? Cette action se mani-

feste par le mouvement de cette masse matérielle et s'y traduit sous forme de force vive, et par l'expression MV^2.

En un mot l'expression de PH ou de travail mécanique convient partout où nous pouvons faire abstraction de la masse des corps en mouvement, et où nous ne considérons le temps, la durée que sous forme implicite.

Au contraire, l'expression MV^2, ou force vive, convient là où nous avons à nous occuper de masse, de changement de vitesse, et où, par suite, le temps intervient sous forme explicite.

Le mètre étant la base de toutes nos mesures et le kilogramme l'unité de poids, l'unité de travail sera pour nous tout naturellement le kilogrammètre ou le kilogramme élevé à 1 mètre de hauteur, ou, ce qui est la même chose, un effort de 1 kilogramme exercé sur un parcours de 1 mètre.

Par abréviation dans les formules, je désignerai le *kilogrammètre* ou *dyname*, par la seule lettre majuscule ^{D} placée comme exposant à droite d'un nombre; ainsi 125^D signifera 125 dynames ou kilogrammmètres.

L'unité thermique que j'emploierai partout sera la quantité de chaleur qu'il faut pour élever de 1 degré centigrade la température de 1 kilogramme d'eau pure prise à 0 degré. Comme elle est connue et adoptée par tous les physiciens, je n'ai rien de plus à en dire pour le moment.

Quant à toutes les autres mesures, quelles qu'elles soient, auxquelles nous aurons à recourir, à peine ai-je besoin de dire qu'elles appartiendront au système métrique.

CHAPITRE II.

PREMIÈRE PROPOSITION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR. DÉMONSTRATION DE CETTE PROPOSITION.

I. *Toutes les fois que la chaleur, en agissant sur un corps quelconque, donne lieu à un travail mécanique qui est recueilli en dehors de ce corps, il disparaît une quantité de chaleur proportionnelle au travail produit. Et réciproquement toutes les fois qu'un travail mécanique est consommé en actions quelconques sur un corps, il apparaît une quantité de chaleur proportionnelle à ce travail.*

Le rapport qui existe entre les quantités de chaleur disparues ou apparues, et les quantités de travail produites ou consommées est une constante.

C'est ce rapport qu'on appelle *l'équivalent mécanique de la chaleur, ou l'équivalent calorifique du travail,* selon qu'on choisit pour unité la chaleur ou le travail.

Il suffit, pour ainsi dire, d'énoncer cette proposition pour en faire comprendre à chacun toute l'importance. C'est sur elle que repose tout l'édifice de la théorie mécanique; c'est d'elle que dérive, sous la forme la plus simple, l'ensemble des équations générales ou spéciales de cette doctrine. Il est visible qu'elle établit un trait d'union caractéristique entre la Physique et la Mécanique.

Bien qu'elle soit toute récente dans la science, elle est aujourd'hui acceptée presque généralement par tous les physiciens. Je crois néanmoins devoir m'arrêter longuement sur sa démonstration; d'une part, parce que quelques analystes l'ont admise dans leurs équations comme une simple hypothèse accessoire; d'autre part, parce que d'autres ont prétendu la faire dériver en entier de considérations étrangères aux faits eux-mêmes; et puis enfin, et surtout, parce que

les expériences qui ont servi à la mettre hors de doute présentent en elles-mêmes un très grand intérêt.

Cette proposition étant l'énoncé d'un fait physique, elle ne peut, en effet, être démontrée d'une manière ou d'une autre qu'à l'aide de l'observation.

On peut arriver par trois voies très différentes à une démonstration correcte.

1°. En montrant que certains phénomènes corrélatifs, connus pour ainsi dire de tous temps, nous font aboutir à l'absurde lorsque nous n'acceptons pas la connexion qu'établit entre eux cette proposition;

2°. En montrant que certains faits demeurent absolument inexplicables si l'on rejette la proposition, et que toute explication étrangère à cette proposition est insuffisante;

3°. Enfin en montrant qu'il y a effectivement toujours proportionnalité entre le travail et la chaleur dans toute action moléculaire.

Le premier mode de démonstration est tout à fait indirect. Le second est déjà plus direct, quoique encore médiat, le troisième est immédiat.

Je vais présenter les deux premiers genres de démonstration sous la forme la plus claire et la plus concise possible. Je m'étendrai, au contraire, beaucoup sur le troisième genre, qui constitue l'une des parties expérimentales les plus développées de ce livre.

CHAPITRE III.

PREMIER GENRE DE DÉMONSTRATION.

Commençons par admettre que la chaleur n'est pas une force, et qu'entre elle et le travail mécanique, il n'y a nulle connexion ; et voyons si une telle supposition ne nous mène pas droit à l'absurde.

Lorsqu'un corps tombe librement dans le vide, il prend une vitesse de plus en plus grande qui, à chaque instant, dépend exclusivement de la hauteur de chute et qui peut servir à représenter la quantité d'action de la gravité. Si ce corps heurte un plan horizontal résistant et immobile, deux cas peuvent se présenter : 1°. Si le corps est élastique, il rebondit à une hauteur qui diffère d'autant moins de sa hauteur de chute que son élasticité est plus parfaite ; il n'y a ici aucune perte d'action, puisque ce phénomène continuerait indéfiniment dans le cas d'une élasticité parfaite. 2°. Si au contraire le corps est *non-élastique*, il s'arrête d'un coup sur le plan et perd tout son mouvement de translation. Il y a donc, dans ce cas, une annihilation inexplicable (*impossible*) de travail.

En examinant attentivement un corps ainsi arrêté subitement dans sa chute, il est aisé de voir que sa température s'est élevée. Une balle de plomb, lancée par un fusil contre un bloc en pierre ou en fer, s'échauffe au point d'éprouver un commencement de fusion.

Le métal ici ne change ni de densité ni de capacité calorifique. La production de la chaleur, considérée en elle-même, est donc inexplicable (*impossible*).

Le travail fourni par un moteur peut être consommé de deux manières en apparence bien différentes : 1°. Il peut nous servir à élever un poids donné à une certaine hauteur en une unité de temps. Ainsi une chute d'eau de H^m débitant P^k d'eau par seconde peut nous servir à élever à h^m par seconde un poids de p (en admettant que toute l'action soit utilisée). Il n'y a ici aucune perte : nous voyons

un poids descendre d'un côté et en élever un autre à une hauteur telle que le produit du poids par la hauteur est égal au produit de la chute par la dépense d'eau (en poids). 2°. Nous pouvons aussi consommer ce travail à surmonter des résistances passives, des frottements. Dans l'expérience si rigoureuse du frein de Prony, par exemple, qui nous sert à évaluer le travail dans nos moteurs, nous voyons tout l'effort moteur employé non à élever, mais à soutenir immobile un certain poids; nous voyons tout le travail absorbé par le frottement des mâchoires du frein contre la poulie. Tout ce travail paraît perdu.

Mais le frottement échauffe tous les corps. Le frein de Prony s'échaufferait indéfiniment, si on ne le refroidissait sans cesse avec de l'eau. On attribuait jadis la chaleur produite par le frottement à la désagrégation des parties matérielles des corps; cette explication est fausse, car les liquides eux-mêmes, dont les parties sont déjà désagrégées, s'échauffent aussi par le frottement. La chaleur produite par le frein est inexplicable, si on la considère abstractivement.

Ainsi donc annihilation d'un travail par le choc ou le frottement; production de chaleur inexplicable par les mêmes phénomènes, voilà deux faits absurdes et impossibles auxquels on aboutit en admettant qu'entre la chute et le travail il n'y a pas de connexion nécessaire. Voilà, au contraire, des phénomènes qui s'expliquent, du moment qu'on admet qu'entre le travail dépensé et la chaleur produite, il existe une dépendance nécessaire et un rapport numérique défini.

Un corps que l'on chauffe se dilate ou augmente de volume; un corps que l'on refroidit se contracte ou diminue de volume. En augmentant ainsi de volume, le corps est capable de surmonter des résistances externes plus ou moins grandes, souvent colossales, qu'on essaie de lui opposer. C'est ainsi que l'eau, que nous soumettons à une chaleur croissante dans un vase fermé, finit par rompre les parois les plus épaisses, si nous ne donnons issue à la vapeur qui se produit, si nous ne permettons au volume de s'accroître. C'est

ainsi que l'eau que nous faisons bouillir en vase ouvert prend un volume près de dix-sept cents fois plus grand, en surmontant de fait, sans cesse, la pression atmosphérique; un calcul aisé nous apprend que 1 kilo d'eau que nous évaporons ainsi, soulève en réalité à 17 mètres de hauteur l'énorme poids de 1000 kilogrammes.

La poudre que nous enflammons dans une arme à feu n'est, de fait, autre chose qu'un corps qu'une très-grande chaleur vient dilater subitement : la tendance à l'accroissement, la pression qu'exerce le corps ainsi chauffé sur le boulet est telle que celui-ci, sur un trajet d'à peine 1 mètre, reçoit souvent une vitesse de 800 à 1200 mètres par seconde.

Le principe général d'après lequel fonctionnent tous nos moteurs à chaleur, sans aucune exception, est des plus clairs et des plus simples. Un corps quelconque, l'eau, l'éther, le chloroforme, l'air, les gaz en général, y sont soumis à des alternatives de dilatation et de contraction de volume. Pendant la période de dilatation, le corps exerce un effort et pousse en avant un piston qui se meut dans un corps de pompe, et qui, à l'aide de pièces mécaniques convenables, nous fournit en dehors la somme d'efforts, le travail qu'il reçoit. Pendant la période de contraction le piston, redevenu libre, revient à sa position primitive.

Dans nos machines à vapeur, par exemple, l'eau soumise à l'action de la chaleur dans la chaudière s'y réduit en vapeur, c'est-à-dire s'y dilate en réalité, de manière à prendre un volume plusieurs centaines de fois plus grand ; à mesure qu'elle se forme, cette vapeur va pousser en avant ou en arrière le piston-moteur. Chaque fois que le piston arrive à l'extrémité de sa course, la vapeur qui l'avait poussé est mise en communication avec un espace vide et froid où elle se précipite et se condense; le piston ainsi devenu libre peut reculer sous l'action de la vapeur nouvelle qui agit sur sa face opposée.

Dilatation et contraction alternatives d'un corps, telle est la cause en quelque sorte palpable des mouvements d'un moteur à chaleur quelconque. Addition et soustraction alternatives de chaleur, telle

est la cause réelle, mais absolument impalpable, de ces changements de volume et de ces mouvements. Un tel moteur suppose donc, non seulement l'existence d'une source de chaleur pour dilater le corps, mais aussi celle d'une source de froid pour enlever au corps d'abord dilaté ce qui l'avait ainsi dilaté, et pour le ramener à son état primitif.

Une question des plus capitales se présente ici naturellement à l'esprit. Le corps sur lequel nous faisons agir la chaleur apporte-t-il à la source de froid tout le calorique qu'il reçoit de la source de chaleur? En d'autres termes plus précis : supposons que nous mesurions toute la chaleur fournie à l'eau qui bout dans une chaudière à vapeur, et que nous mesurions de même toute la chaleur que nous retrouvons dans le condenseur de la machine, en tenant d'ailleurs compte des pertes passives, y aura-t-il égalité entre la quantité d'abord donnée, puis ensuite retrouvée?

Nions encore notre première proposition, supposons cette égalité parfaite et voyons-en la conséquence.

Les frottements produisent, disons-nous, de la chaleur; voilà un fait connu de tous temps. Le frottement ne suppose aucune usure, aucune désagrégation nécessaire des corps. Si donc nous renfermons dans un vaste calorimètre une machine à vapeur avec le frein de Prony qui en mesure la force, ce calorimètre nous accusera maintenant continuellement plus de chaleur que le combustible du foyer n'en développe. Voici donc encore une absurdité, une impossibilité qui découle de la négation de notre première proposition. Admettons au contraire cette dernière; disons que dans une machine à vapeur il disparaît une quantité de chaleur précisément proportionnelle au travail externe produit, et qu'au contraire le frottement du frein produit une quantité de chaleur proportionnelle au travail qu'il consomme, et dès ce moment toute absurdité disparaît, car le frein ne pourra plus nous rendre que ce que la machine à vapeur avait consommé.

CHAPITRE IV.

SECOND GENRE DE DÉMONSTRATION.

Lorsque dans un cylindre fermé muni d'un piston nous comprimons un gaz quelconque, de l'air par exemple, ce gaz s'échauffe; si au contraire nous le laissons se détendre, il se refroidit. On pourrait dire ici, au seul point de vue du travail consommé ou produit, que rien ne se fait avec rien, puisque dans le premier cas la compression qui coûte du travail augmente la pression du gaz qui fait nous rendre tout ce qu'on lui donne, puisque dans le second cas le gaz perd de sa pression en nous donnant du travail. Dans cette manière d'interpréter, l'échauffement et le refroidissement du gaz deviennent des faits accessoires encore à expliquer. L'explication était facile autrefois, puisqu'on croyait qu'il faut moins de chaleur pour échauffer un gaz comprimé qu'il n'en faut pour échauffer du même nombre de degrés le même gaz moins comprimé. Pendant la compression, le calorique était censé être exprimé du gaz à peu près comme l'eau d'une éponge. Les travaux de M. Regnault ont montré que si la capacité du gaz n'est pas absolument indépendante de la pression, il est tout au moins certain que sa variabilité ne suffit plus, à beaucoup près, pour rendre compte du refroidissement et de l'échauffement du gaz par l'expansion et la compression. Ce refroidissement et cet échauffement deviennent donc des faits non seulement inexplicables, mais réellement sans cause, si on les considère abstractivement. On est ici condamné à reconnaître une relation directe entre le travail consommé ou produit, et le refroidissement ou l'échauffement du gaz.

En partant de la presque-constance de la capacité calorifique du gaz et des équations admises généralement comme exprimant la loi

de dilatation et de détente de ces corps, il m'eût été facile de démontrer, comme beaucoup d'auteurs l'ont fait, qu'il disparaît *nécessairement* du calorique dans un moteur à gaz; mais comme on peut reprocher à ces équations elles-mêmes de n'être plus l'expression rigoureuse de la vérité, le résultat final pourrait sembler contestable dans sa base.

CHAPITRE V.

TROISIÈME GENRE DE DÉMONSTRATION.

Nous venons de reconnaitre que l'exactitude de notre proposition relève en quelque sorte d'une nécessité première, et qu'en la contestant, nous aboutissons soit à l'absurde, soit à l'impossible.

Il s'agit maintenant de montrer que non seulement il y a nécessité première, et que nous sommes forcés à admettre notre proposition quand même; mais encore qu'en effet elle se vérifie par l'observation directe.

Je diviserai cette démonstration expérimentale en trois sections:

I. «Il disparait de la chaleur toutes les fois que par une action «s'exerçant du dedans au dehors d'un corps, il se produit un tra«vail mécanique externe. Réciproquement, il se produit de la chaleur «toutes les fois qu'une action s'exerçant sur un corps du dehors au «dedans coûte du travail.»

Voilà deux faits à prouver d'abord, indépendamment de toute idée de quantité absolue de travail ou de chaleur.

Dans cette section, je ne ferai que rappeler des faits connus, ou en indiquer d'autres qui seront démontrés expérimentalement dans la section suivante.

II. «La chaleur disparue ou produite est toujours proportionnelle «au travail produit ou dépensé.»

Dans cette section, je citerai en détail les principales expériences qui mettent cette proposition hors de doute, au point de vue de l'observation.

III. «Il existe un rapport constant et unique entre les quantités de

«chaleur qui disparaissent ou qui apparaissent, et les quantités de «travail produites ou consommées.»

La détermination expérimentale de ce rapport, ou de l'équivalent mécanique de la chaleur, sera l'objet de cette troisième section.

Première Section.

Il disparaît ou il apparaît de la chaleur toutes les fois que par une action s'exerçant du dedans au dehors ou du dehors au dedans d'un corps, il se produit un travail externe positif ou négatif.

I. *Frottements.*

Le frottement, dans nos machines, comme dans les phénomènes de la nature où il se présente, est compris parmi ce qu'on nomme les résistances passives, et il était autrefois considéré comme une cause continue de perte de travail. Ce dernier point de vue est juste par rapport à nous : il est complètement faux par rapport à l'économie de la nature. Dans nos machines, quelles qu'elles soient, dans une montre comme dans une machine à vapeur, le frottement des pièces nous force à sacrifier une partie plus ou moins grande de la puissance disponible, et pour nous cette partie constitue une perte réelle. Pour la nature, il n'y a ici aucune perte. Tout travail consommé en frottement est parallèle à un développement de calorique, et ce calorique, à titre de FORCE, de cause capable de tirer la MATIÈRE du repos ou de l'y faire rentrer, représente, comme nous verrons bientôt, le travail pour nous perdu. Une cascade, dont nous n'utilisons pas la puissance motrice, représente pour l'industriel une perte de travail ; et pendant de longues années, elle l'a représentée pour l'homme de science lui-même. De fait, il n'y a rien de perdu du tout ; le frottement, en détruisant le mouvement des molécules de l'eau, développe du calorique, qui, comme nous verrons, représente intégralement la force vive annulée.

II. *Désagrégation des corps solides.*

Toutes ces actions coûtent du travail, car toutes impliquent un déplacement opéré avec un effort : toutes aussi donnent lieu à un développement de chaleur. C'est ainsi que la lime, la pierre à feu, font jaillir des étincelles des corps qu'elles déchirent. On attribuait cette chaleur à un changement de densité et de capacité calorifique subit : mais cette explication est fausse à deux points de vue. En premier lieu, les changements de capacité et de densité, s'ils existent, ce qui n'arrive pas toujours, sont si minimes qu'il n'est pas possible de leur attribuer un effet aussi considérable. En second lieu, il ne se développe pas plus de chaleur lorsque le frottement de deux surfaces produit une désagrégation, un déchirement des parties, que quand il laisse celles-ci intactes. Il y a ici encore relation de cause à effet entre le travail dépensé et la chaleur produite; et il n'y a que cela.

III. *Compression et expansion des corps.*

Tous les corps, sans aucune exception, sont compressibles, c'est-à-dire que leur volume peut être diminué par une pression externe, normale à tous les points de la surface qui les limite dans l'espace, et qui constitue ainsi leur volume. Cette propriété ne varie de l'un à l'autre que du plus au moins; c'est dans les gaz qu'elle existe au plus haut degré, c'est-à-dire que c'est pour ces corps qu'un même effort détermine la plus grande diminution de volume, mais elle n'est nulle dans aucun corps; c'est ce que prouve la propagation des ondes sonores à travers les corps les plus durs.

Tous les corps homogènes sont élastiques, pourvu que par élasticité nous entendions l'aptitude qu'ils ont de reprendre, *non leur forme*, mais leur volume primitif, dès que l'effort qui l'avait diminué cesse. En ce sens, le plomb, l'or, la cire, etc., qui sont très-mous, très-faciles à déformer, sont en réalité aussi élastiques que tout autre : la densité de l'or fondu est de 19,26, celle de l'or battu est 19,36 et reste à cette valeur, quels que soient les martelages subséquents. Dans des

expériences que j'ai faites sur l'écrasement du plomb, il ne m'a pas été possible de constater une différence de densité entre le plomb fondu et le même plomb battu.

Tout corps qu'on comprime s'échauffe : c'est dans les gaz que cette propriété se manifeste au plus haut degré. Réciproquement, tout corps qu'on a comprimé, et auquel on laisse reprendre son volume primitif, se refroidit. Mais comprimer un corps, ou diminuer son volume par en effort externe, c'est dépenser du travail; réciproquement, laisser un corps reprendre son volume en exerçant un effort, c'est recueillir du travail. La production de la chaleur est donc parallèle à la dépense d'un travail, et réciproquement.

Les expériences de M. Regnault ont prouvé, contrairement à tout ce qu'on supposait, que la capacité calorifique des gaz varie fort peu avec la pression ; il y a donc réellement *production* de chaleur dans un gaz qu'on comprime, et *disparition* de chaleur dans un gaz qui se détend, et non pas simplement manifestation de ce qui y existait déjà. D'un autre côté, une expérience de M. Joule dont j'ai déjà parlé, et sur laquelle je reviendrai, prouve qu'on peut laisser un gaz augmenter de volume, sans qu'il disparaisse de chaleur, pourvu qu'on ne produise pas de travail externe.

On est donc aussi forcé de reconnaître une relation de cause à effet entre la chaleur et le travail, dans l'acte de la compression et de l'expansion des corps en général.

IV. *Déformation des corps.*

L'élasticité proprement dite, c'est-à-dire l'aptitude à reprendre un volume primitif, dès que la cause qui avait modifié ce volume vient à cesser d'agir, est une propriété générale des corps.

Au contraire, ce qu'on appelle ordinairement élasticité, c'est-à-dire l'aptitude des corps à reprendre leur forme première, est une propriété beaucoup plus restreinte. Il est évident d'abord qu'elle est, sinon nulle, du moins impossible à constater dans les gaz et dans les liquides : elle n'est propre qu'aux solides. De plus, elle varie

si énormément en intensité d'un corps solide à l'autre, qu'on a pu, sans trop d'exagération, classer ceux-ci en corps élastiques et non élastiques. Ce genre d'élasticité certainement relève de l'élasticité proprement dite : dans un ressort d'acier que nous plions, il y a des fibres comprimées, il y en a de détendues, et il y a par suite des modifications dans les volumes élémentaires qui composent le volume total; mais il se fait des compensations telles que ce volume total, peut-être, ne varie pas. L'élasticité ordinaire dépend donc, en outre, du plus ou moins de mobilité relative des molécules.

Quoi qu'il en soit, dans les corps élastiques, comme dans les corps non élastiques, tout changement de forme opéré par un effort externe détermine une élévation de température. Un morceau de plomb que nous plions ou que nous refoulons s'échauffe ; une bande de caoutchouc que nous allongeons s'échauffe. La densité et la capacité du plomb refoulé ne varient pas sensiblement. La densité du caoutchouc s'accroît un peu par l'allongement (du moins pour le caoutchouc naturel). Mais ni les changements de densité, ni ceux de capacité calorifique n'ont en tous cas rien de commun ici avec le phénomène thermique. Comme corps mou le plomb refoulé garde sa forme dernière, et il reste chaud. Comme corps élastique, le caoutchouc revient à sa forme première, dès que l'effort qui l'a distendu cesse. Mais cet effort peut cesser graduellement ou tout d'un coup, et les résultats thermiques sont tout différents. Si, avec la force des bras, nous tendons une lanière de caoutchouc en l'appuyant sur les lèvres, nous sentons qu'elle s'échauffe ; si nous laissons la bande ramener nos bras à la position primitive, nous sentons qu'elle se refroidit ; si au contraire nous lâchons la lanière d'une main, elle reste chaude. Dans le premier cas, le travail dépensé à tendre le caoutchouc est rendu, lorsqu'il reprend sa forme ; dans le second cas, ce travail est dépensé définitivement, et la chaleur produite est définitive aussi. C'est par la même raison que le plomb est chaud après le refoulement : le travail dépensé pour opérer celui-ci l'est définitivement.

Un ressort quelconque en acier, ou n'importe en quelle matière, est exactement dans le même cas. Pour le tendre, il faut dépenser du travail; si on le laisse se détendre lentement, il restitue à peu près intégralement ce travail; le laisse-t-on au contraire se détendre brusquement, en l'abandonnant à lui-même, le travail dépensé n'est plus restitué. Dans le premier cas, nous avons beau le tendre et le laisser se détendre mille et mille fois: il ne s'y manifeste aucune élévation de température, parce que le calorique, qui apparaît pendant qu'on le tend, disparaît quand il se détend. Dans le second cas au contraire, le calorique, chaque fois produit, le reste définitivement et s'accumule de manière à devenir bientôt sensible.

Ceci explique facilement un phénomène qui a été observé dans ces derniers temps. On se sert en acoustique, et pour mesurer le nombre de vibrations qui répondent à une note musicale donnée, d'une roue dentée qu'on fait tourner plus ou moins vite, et dont les dents passent devant un ressort en bois ou en carton qu'elles tendent et lâchent brusquement. On a remarqué que ce ressort s'échauffe très vite.

V. *Choc des corps.*

On sait de temps immémorial que les métaux qu'on forge sur l'enclume s'échauffent très rapidement. Il n'y a ici ni augmentation de densité, ni diminution de capacité calorifique notables: la chaleur produite ne dépend donc point d'une telle cause.

Les considérations développées dans les pages précédentes nous rendent très facile l'étude du choc et de ses conséquences.

Supposons deux sphères égales en poids suspendues à deux fils, de telle sorte : 1°. que les centres soient sur une même ligne horizontale; 2°. que les sphères se touchent à leur périphérie; 3°. que les fils de suspension soient parallèles, dans ces dernières conditions. Cela posé, écartons les sphères de leur position, sans les faire sortir du plan primitif où se trouvent les centres et les points de suspension. Soulevons-les à une même hauteur, en faisant faire aux

fils des angles égaux avec la verticale, puis à un même moment, abandonnons-les à elles-mêmes. Comme, abstraction faite de la résistance de l'air, elles sont libres de se mouvoir dans le sens de la circonférence que décrivent les centres de gravité, ceux-ci tomberont, et acquerront, en arrivant au point le plus bas, au point primitif, une vitesse qui aura pour valeur : $V = \sqrt{2gH}$; H étant la hauteur commune de chute. Pour les élever, on a dépensé pour chacune un travail qui a pour expression PH, et qui n'est autre chose que le produit d'un chemin parcouru H, par un effort représenté numériquement par leur poids P. Les sphères étant libres de tomber, le travail dépensé à les élever devra *s'y accumuler* sous la forme qu'on est convenu d'appeler *force vive*, et aura pour expression :

$$PH = \frac{PV^2}{2g} = \frac{MV^2}{2}$$

V étant la vitesse de la chute H.

Au moment où les sphères se toucheront, il s'établira, au point de contact, une pression, *un effort*, dirigé en sens opposé au mouvement, qui, rapporté à l'unité de masse, agira comme une force accélératrice négative, et détruira le mouvement acquis par la chute. En vertu de cet effort les deux sphères se *déformeront* nécessairement, si dures qu'on les suppose d'ailleurs. Si nous désignons par R l'ensemble des efforts, partiels et variables d'un instant à l'autre, exercés sur chaque molécule et rapportés au centre de gravité, on aura évidemment :

$$\int R\, de = PH,$$

e étant l'espace parcouru par les centres de gravité des deux sphères pendant la durée du contact, et *de*, par suite, l'élément de cet espace répondant à R à chaque instant *dt*. Cela posé, il y aura deux cas très distincts, quant aux résultats finaux du choc.

Si les corps sont de nature à rester déformés, l'effort R répondant à la fin de l'espace *e* cessera au moment même où tout mouvement sera détruit ; les deux sphères resteront au repos, et la chaleur produite par leur déformation sera définitive.

Si au contraire les corps sont de nature à reprendre leur forme première, l'effort R *durera :* rapporté à l'unité de masse, il deviendra une force accélératrice positive dont l'intensité variera d'un instant à l'autre, mais qui fera parcourir aux centres de gravité l'espace e, et restituera aux sphères tout le travail $\int R\,de$ d'abord dépensé, et par suite, toute la vitesse $\sqrt{2gH}$. La chaleur développée par la déformation disparaîtra dès que l'espace e aura été parcouru, et les deux sphères reculeront, pour remonter à la hauteur H, et pour retomber de nouveau.

Dans la réalité des choses, il n'existe pas de corps absolument élastiques : d'où il résulte qu'après chaque choc, la hauteur H diminuera ; la chaleur due à la différence H′ — H durera, et finira par être égale à celle que produit la chute totale H. De même il n'existe pas de corps parfaitement mous, et à moins d'une adhésion proprement dite, les sphères se sépareront toujours après le choc. Cependant la différence entre les divers corps est à cet égard très grande ; tandis que deux balles de plomb remontent à peine aux $\frac{1}{50}$ de la hauteur H, deux sphères en acier ou en ivoire, par exemple, remontent presque aux $\frac{7}{8}$.

Il est clair maintenant que si, au lieu de soulever nos deux sphères à la fois, nous en laissons une en repos, et si nous la supposons alors élastique, et comme infiniment grande par rapport à la sphère en mouvement, il n'y aura rien du tout de changé à la question. Que les sphères en mouvement soient élastiques ou non, la sphère en repos ne pourra prendre qu'une vitesse extrêmement petite et négligeable. La petite sphère restera en repos après le choc, *si elle est molle ;* elle rebondira à sa hauteur initiale, *si elle est élastique ;* il y aura toujours déformation de la petite sphère et chaleur produite : mais cette chaleur ne durera encore que si la déformation est définitive, ainsi que la force vive dépensée pour l'opérer.

Il est évident que ce dernier cas est celui qui se présente le plus fréquemment à nous. L'enclume, solidement fixée au sol, fait partie de la masse de la terre, qui est excessivement grande par rapport à

celle du marteau : celui-ci rebondit s'il est élastique, et la chaleur produite n'est que temporaire ; il reste en repos après le choc s'il est mou, ou, ce qui revient au même, s'il frappe un corps mou placé sur l'enclume, et c'est ici alors le corps mou qui s'échauffe.

Je me borne pour le moment à ce qui précède, quant à la question du choc des corps, sauf à y revenir longuement dans le volume consacré aux conséquences métaphysiques de la théorie. Ce sujet, en effet, est un des plus importants de la Mécanique. Il se trouve traité dans presque tous les ouvrages de Mécanique, et, entre autres, avec une remarquable clarté, dans celui de Poisson (tome II, page 26 et suivantes, édition de 1833). Mais partout on a fait jusqu'ici abstraction de la chaleur toujours parallèle au choc. Cette lacune, que nous venons déjà de combler, en partie du moins, a servi à quelques auteurs modernes de point de départ pour attaquer, dans leurs bases mêmes, les travaux des grands analystes de la fin du siècle dernier et du commencement de celui-ci, et pour dire que la Statique et la Dynamique sont deux sciences totalement distinctes, pour vouloir confondre, au contraire, la Physique avec la Mécanique. En faisant ressortir ce qu'il y a de purement spécieux et de faux dans le point de départ, et ce qu'il y a, en tous cas, d'exagéré dans les conclusions qu'on a voulu en tirer, je prouverai, je l'espère, jusqu'à l'évidence, que la Physique ne peut, à aucun titre, se confondre avec la Mécanique, mais que ces sciences sont désormais liées par un trait d'union indissoluble ; que la Statique et la Dynamique forment bien deux branches distinctes d'une même science, mais qu'elles aussi sont soudées par un trait d'union, et qu'elles ne peuvent s'étudier isolément ; et enfin, que toutes les questions de Dynamique peuvent réellement, en vertu du principe de d'Alembert, être ramenées à des questions de Statique.

VI. *Chaleur consommée dans les moteurs thermiques.*

Nous disons qu'un corps élastique dont nous diminuons le volume à l'aide d'une pression qu'on exerce sur lui s'échauffe ; que le même

corps, au contraire, se refroidit lorsqu'il reprend son volume en surmontant l'effort qui lui est opposé; nous disons, de plus, que l'échauffement et le refroidissement sont dus exclusivement au travail mécanique dépensé ou produit que représente cette somme d'action moléculaire. Mais le travail que nous fournit tout moteur calorique résulte de l'accroissement et de la diminution de volume que subit alternativement un même corps élastique, et de l'excès de travail positif de la période d'accroissement sur le travail négatif de la période de diminution. Le résultat final et nécessaire des fonctions du moteur doit donc être une diminution dans la quantité de chaleur qui s'est trouvée en activité pendant les deux périodes. Ce résultat, ainsi que nous verrons dans la section suivante, est pleinement et directement vérifié par l'expérience.

VII. *Chaleur produite ou consommée dans les machines électro-magnétiques et dans les êtres vivants.*

D'après tout ce qui précède, nous concevons très-aisément qu'il apparaisse ou qu'il disparaisse de la chaleur là où le calorique se manifeste comme cause immédiate d'un travail négatif ou positif. Mais il en demeure encore absolument de même dans des cas où la chaleur ne semble être, s'il m'est permis de m'exprimer ainsi, qu'un accessoire. Je m'explique à l'aide de deux exemples frappants.

1°. Lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur, il l'échauffe. Si le même courant traverse une machine électro-magnétique, il produit un travail externe, il nous aide, par exemple, à élever un certain poids à une certaine hauteur. *Mais alors il donne d'autant moins de chaleur qu'il produit plus de travail.*

2°. Considéré à un point de vue tout-à-fait physique, le corps des êtres vivants doués de locomotivité, le corps des animaux et de l'homme peut être considéré, d'une part, comme une source continue de chaleur; et d'autre part, comme une machine capable de produire ou de consommer du travail externe. Nous n'avons point à discuter pour le moment la manière spécifique selon laquelle le mouvement,

et, par suite, le travail positif ou négatif sont produits par cette admirable machine. Ce qui est clair, c'est que nous ne voyons aucune analogie entre elle et nos moteurs thermiques. Eh ! bien, un fait commun cependant domine.

Dès que le corps de l'être animé produit du travail, il s'y consomme de la chaleur; dès qu'il consomme du travail, il s'y produit de la chaleur. Analysons rapidement l'ensemble de faits que renferme cet énoncé concis.

1°. La chaleur qui se développe continuellement dans le corps des animaux à sang chaud (et d'ailleurs dans celui de tous les êtres vivants) est due pour les dix-neuf vingtièmes à la combinaison de l'oxigène de l'air, amené par la respiration, avec le carbone, l'hydrogène, l'azote, amenés par l'alimentation. C'est ce qu'ont depuis longtemps mis hors de doute les expériences de Dulong, sur la chaleur des animaux. C'est ce que mettent hors de doute les expériences que j'ai faites sur l'homme. Celles-ci nous apprennent en effet que, quels que soient notre âge, notre état de santé, notre tempérament, notre sexe, chaque gramme d'oxigène introduit en nous par la respiration, donne lieu dans l'organisme à un développement de 5 unités de chaleur (environ) : *pourvu que nous n'exécutions aucun travail externe.*

2°. Je dis que l'organisme des animaux peut être considéré comme une véritable machine capable de fournir du travail, et capable d'en consommer.

Lorsque nous montons un escalier, lorsque nous gravissons une montagne, nous élevons de fait le poids de notre corps, etc., à une certaine hauteur. Le travail mécanique, *ainsi produit*, a pour expression le produit de ce poids par cette hauteur.

Lorsque nous descendons un escalier ou une montagne, le poids de notre corps s'abaisse d'une certaine hauteur en surmontant la résistance des muscles. Il y a donc, dans ce cas, un travail qui est *consommé* d'une manière quelconque dans notre organisme.

Il se produit en un mot un travail externe, *positif* dans le premier cas, et *négatif* dans le second cas.

Mes expériences ont démontré que dès que le travail externe positif commence, la quantité de chaleur produite par chaque gramme d'oxigène absorbé diminue ; que dès que le travail négatif commence, cette chaleur au contraire augmente.

En d'autres termes, et pour préciser par un exemple, je suppose qu'à *l'état de repos* l'individu consomme 30 grammes d'oxigène par heure : il se développera dans son organisme environ 150 calories par heure. S'il monte uniformément et régulièrement un escalier, la circulation et la respiration étant par ce fait activées, il va consommer par heure 150 grammes d'oxigène, par exemple : à l'état de repos, ces 150 grammes eussent produit $5 \times 150 = 750$ calories. Eh! bien, par suite du travail externe exécuté, il y aura un déchet sur ce nombre : il ne se produira, par exemple, que 700 calories.

Je suppose maintenant que le même individu descende au contraire dans le même temps le même escalier, et qu'il consomme aussi 150 grammes d'oxigène. Au lieu d'un déchet sur les 750 calories que représentent ces 150 grammes, nous trouverons un bénéfice : il se produira, par exemple, 800 calories.

Ainsi que je le montrerai par une citation particulière dans la section suivante, ce n'est pas le hasard qui préside à ce déficit ou à ce bénéfice de chaleur : ils sont liés au travail positif ou négatif par une loi qui indique la relation de cause à effet. Relation indirecte, médiate si l'on veut, car ce n'est évidemment pas le calorique qui est la cause motrice directe chez les êtres vivants, mais ayant par là même, et par la complication des phénomènes à travers lesquels elle s'aperçoit, une signification plus puissante par rapport au grand principe que nous mettons en évidence et sur lequel s'appuie la Théorie mécanique de la chaleur.

VIII. *Résistance magnétique.*

On sait aujourd'hui que quand on fait tourner une sphère de cuivre (ou tout autre solide en métal) entre les pôles d'un électro-aimant puissant, cette masse métallique oppose sans cesse une résistance

qui tend à empêcher le mouvement, et qui le détruit en effet si l'on ne dépense continuellement un effort égal à elle. Il n'y a ici aucun frottement de matière contre matière : l'expérience réussit dans le vide comme dans l'air, et d'ailleurs il est aisé de tenir compte des frottements des tourillons, etc. Eh ! bien, la masse métallique, forcée à tourner par un effort externe, s'échauffe absolument comme il en arriverait si un frottement réel nécessitait la même dépense de travail externe.

Je reviendrai ailleurs sur les deux derniers paragraphes. Les phénomènes qui y sont décrits démontrent jusqu'à l'évidence l'existence d'un rapport intime entre toutes les forces de la nature. Et le résumé de tout ce qui est esquissé dans cette section, c'est qu'il y a une connexion nécessaire entre la chaleur produite ou consommée et le travail négatif ou positif qui accompagne tout acte moléculaire.

Deuxième Section.

« Une loi de proportionnalité simple et directe relie les manifes-
« tations positives ou négatives de chaleur aux quantités négatives
« ou positives de travail mécanique auxquels donne lieu une action
« moléculaire quelconque. »

Dans tout l'ensemble des phénomènes que nous venons de passer en revue, si divers qu'ils soient d'ailleurs, un seul fait commun nous frappe : toutes les fois qu'une action moléculaire quelconque nous coûte ou nous procure *définitivement* du travail mécanique ou de la force vive, une certaine quantité de chaleur apparaît ou disparaît parallèlement.

Dans certains cas, le calorique affecte évidemment une forme active, et se manifeste comme FORCE : ainsi dans tous nos moteurs à feu, ainsi dans la projection d'un boulet par les gaz enflammés, la chaleur est bien la cause, apparente tout au moins, de l'effet produit. Mais même dans les phénomènes où le travail est consommé en quelque sorte passivement, comme dans le frottement, par exemple, il y a encore dépendance directe entre la chaleur déve-

loppée et le travail consommé, en ce sens que nous n'apercevons aucun acte médiat auquel on puisse logiquement attribuer cette chaleur développée. Enfin les phénomènes de résistance magnétique, et puis ceux du travail positif des *moteurs animés* où évidemment il y a un principe autre que la chaleur seule en jeu, nous montrent encore plus puissamment peut-être la relation étroite qui existe dans toute action moléculaire entre la force vive développée ou consommée, et la chaleur.

En un mot quelque hypothèse que nous fassions sur la nature de la chaleur, ou, pour mieux dire, en dehors de toute hypothèse, une relation de cause à effet se montre ici, à un point de vue expérimental pur, sous la forme la plus incontestable.

L'idée de l'existence nécessaire d'une loi de proportionnalité entre l'effet et la cause se présente donc naturellement à notre esprit. Si dans une machine à vapeur, par exemple, c'est la chaleur qui nous donne le travail, il est bien clair que la quantité recueillie de l'un doit être en raison directe de la quantité dépensée de l'autre. Il semble donc qu'en ce sens il soit inutile de faire aucune vérification expérimentale. Cependant, il faut bien le dire, si l'existence en elle-même du principe n'a jamais été contestée sérieusement, il n'en est pas ainsi de ce qu'on pourrait appeler sa réalisation expérimentale; et beaucoup de physiciens paraissent croire qu'en raison de circonstances accessoires, mais inévitables dans les phénomènes, la proportionnalité peut être rompue entièrement, et ils pensent que la question de nos moteurs à calorique, de la machine à vapeur entre autres, est beaucoup trop compliquée pour qu'elle puisse se résoudre en une simple loi de rapport défini. Il est donc, il me semble, tout à fait urgent, dans un travail comme celui-ci, de présenter tout ce qui peut éloigner jusqu'au moindre doute de l'esprit du lecteur.

D'après tout ce qui est dit dans le 1er paragraphe, nous voyons, d'une part, que la chaleur fournie à un corps, n'est pas, il s'en faut beaucoup, employée uniquement à produire un travail externe que nous pouvons mesurer; en effet, elle sert: 1°. à produire ce que

nous appelons la *température* des corps; 2°. à modifier la plupart du temps l'*état* du corps, à y introduire des changements soit temporaires, soit définitifs; 3°. enfin à donner un travail ou une force vive au-dehors du corps. Il est d'autre part facile aussi de voir que le travail que nous dépensons en action moléculaire dans un corps n'est pas non plus toujours employé exclusivement à produire de la chaleur; en effet, et en tout premier lieu, il détermine fort souvent dans les corps des mouvements vibratoires qui se manifestent à nous comme sons, comme bruits; ces vibrations, par ce fait même qu'elles se font *entendre de nous*, se dispersent du corps soumis à l'expérience dans les autres corps environnants, et constituent ainsi une perte de travail quant à la chaleur à produire; en second lieu, le travail lui-même, ou, pour mieux dire, les efforts, qui sont l'un de ses facteurs, produisent aussi fort souvent dans les corps des modifications définitives, qui, par suite, coûtent une portion de la chaleur autrement développée. Ainsi, pour spécifier, lorsque la lime emporte des parcelles du métal qu'elle entame, une partie du travail dépensé à la mouvoir sert à produire un son, un autre sert à comprimer les parcelles détachées, à en modifier l'état interne, etc., et dès lors il se fait, par rapport à la chaleur que représente ce travail, une perte réelle.

Pour que, dans l'expérience, une loi de proportionnalité puisse se montrer à nous, il faut donc évidemment :

1°. Ou que le corps soumis à l'essai se trouve à la fin rigoureusement dans le même état qu'au commencement, et que dès lors nous soyons à même de mesurer tout ce qui se perd accessoirement, soit en travail, soit en chaleur.

2°. Ou tout au moins que les pertes de travail ou de chaleur, que nous ne pouvons mesurer directement, soient elles-mêmes proportionnelles aux quantités de travail ou de chaleur en action. Les expériences où ces dernières conditions ont été remplies, au moins à peu près, sont aujourd'hui très-nombreuses. Les recherches de MM. Joule, Favre, Silbermann, Laboulaye, Rennie, etc., sur les frot-

tements des liquides, sur le choc des corps, celles que j'ai faites moi-même sur les frottements médiats ou immédiats des corps solides, sur l'usure des métaux, le choc des corps solides, etc., ne peuvent laisser aucun doute quant à l'existence d'une loi de proportionnalité entre le travail et la chaleur. Tout récemment encore, j'ai terminé une longue suite d'expériences sur le frottement de l'eau, de plus de cinq espèces d'huile fixes, de la benzine, de l'alcool, du pétrole, de l'huile de schiste : ces expériences, que je n'ai pas même cru devoir publier, concordent toutes parfaitement, quant à la loi en elle-même, et ne diffèrent que quant aux nombres absolus.

Dans toutes les expériences de ce genre, si elles sont un peu tolérablement bien exécutées, les pertes dérivant de la construction de l'appareil ou du phénomène étudié lui-même, sont en somme très petites. Il n'est donc pas étonnant que le lien qui lie entre eux le calorique développé et le travail dépensé s'aperçoive aisément, du moment que son existence est réelle.

Mais on aurait pu croire qu'il n'en serait plus ainsi dans un ensemble de phénomènes aussi complexes que ceux qui, dans le corps d'un être vivant, accompagnent la production de la chaleur et du travail mécanique. Et cependant ici même, la loi de proportionnalité ne peut passer inaperçue : c'est ce qu'ont mis hors de doute mes expériences sur la chaleur humaine. Avant de citer un exemple numérique, je crois devoir rappeler très sommairement comment ont été exécutées mes recherches à ce sujet.

Le calorimètre où se plaçait la personne soumise à l'étude consistait en une guérite hermétique, en planches de sapin, d'environ 4 mètres cubes de capacité, éclairée par des vitraux. A l'un des bouts de la guérite se trouvait une chaise sur laquelle on restait assis pendant l'expérience statique ; à l'autre bout, se trouvait une grande roue à palettes dont l'axe sortait à frottement de la guérite et recevait d'un moteur un mouvement régulier dans un sens ou dans l'autre ; pendant l'expérience dynamique, on marchait sur les palettes de la roue à la hauteur de l'axe, et l'on s'élevait ou l'on

s'abaissait ainsi virtuellement avec la vitesse circonférentielle de la roue. Le nombre de tours de celle-ci était relevé par un compteur, et l'on savait ainsi à quelle hauteur s'était élevé ou de quelle hauteur s'était abaissé le poids du corps. Le produit de ce poids par cette hauteur constituait donc le travail exécuté.

Deux tuyaux de caoutchouc terminés par un appareil à soupape qu'on tenait à la bouche servaient, l'un à chercher l'air nécessaire à la respiration dans un gazomètre jaugé ; l'autre à ramener l'air exhalé dans un second gazomètre jaugé aussi. L'air inspiré et l'air expiré étaient analysés avec soin.

La guérite était placée au milieu d'un appartement spacieux dont la température variait très peu et très lentement. Des thermomètres très sensibles indiquaient la température de l'air interne de la guérite et de l'air ambiant. Dans l'expérience statique comme dans l'expérience dynamique, on attendait que le thermomètre intérieur de la guérite fût devenu immobile, avant de rien noter; et c'est seulement quand la personne expérimentée était arrivée à un régime stable, qu'elle prenait en bouche l'appareil à soupape, afin qu'on pût savoir ce qu'elle consommait d'oxigène dans cet état stable.

Il est clair que quand le thermomètre interne cessait de monter, les pertes de calorique de la guérite par ses parois étaient devenues égales à la quantité de chaleur que développait la personne étudiée. Connaissant la valeur de ces pertes, on connaissait donc aussi la quantité de chaleur développée en un temps donné par l'organisme. Pour déterminer ces pertes, j'avais au préalable, et avant aucune autre recherche, fait brûler, dans l'intérieur de la guérite, un bec alimenté d'un courant régulier d'hydrogène, en attendant aussi que le thermomètre interne fût devenu immobile. La chaleur due à la combustion de l'hydrogène étant connue, on savait combien il fallait développer de calories par unité de temps dans la guérite pour obtenir telle ou telle différence entre la température de l'air interne et de l'air externe ; on connaissait en un mot la loi de refroidissement du calorimètre, et par conséquent on savait ensuite

3

combien la personne renfermée dans ce calorimètre devait produire de chaleur pour maintenir telle ou telle différence de température observée.

Je cite maintenant une série d'expériences faites sur moi-même, et de l'exactitude desquelles je suis le plus sûr.

A l'état de repos complet, la quantité d'oxigène absorbée par heure était de 29gr,65 : le nombre de calories dégagé dans le même temps était de 155, soit 5cal,22 par 1gr d'oxigène.

Pendant une marche ascensionnelle représentant un travail de 27,448D par heure, la quantité d'oxigène absorbée dans le même temps s'est élevée à 131gr,74 : ce poids, *à l'état de repos*, eût donc produit 687cal,68. En réalité, il ne s'en développait que 251; ainsi 687cal,68 — 251cal = 436cal,68 étaient donc employées : 1°. au travail externe; 2°. en phénomènes moléculaires internes de tous genres, qui n'existaient pas à l'état de repos.

Dans une seconde expérience dynamométrique, le travail par heure a été réduit à 20750D. L'oxigène consommé par heure était alors 112gr,2 : à l'état de repos, le calorique produit eût été 112gr,2.5,22 = 585,7. En réalité il se développait 255cal,6; soit 585cal,7 — 255cal,6 = 330cal,1 pour les pertes, et pour la chaleur consommée en travail.

Nous avons donc la proportion :

$$330^{cal},1 : 536^{cal},7 :: 20750^{D} : x \text{ d'où } x = 27450^{D}.$$

Une proportionnalité aussi rigoureuse, je n'ai pas besoin de le dire, était exceptionnelle. Tant d'éléments divers entrent dans les calculs et sont à relever par l'observation, que des erreurs, même considérables, sont fort difficiles à éviter : j'irai beaucoup plus loin, et je dirai qu'une concordance presque parfaite, comme celle que j'ai citée, ne peut être que fortuite.

Mais l'essentiel était d'entrevoir une loi, et c'est ce qui résulte incontestablement de mes recherches.

Les expériences où les premières conditions ont été remplies, celles où le corps employé à produire le travail, après avoir éprouvé

toutes sortes de modifications, revient à son état primitif, ces expériences sont très rares encore. Mais aussi elles ont un caractère d'affirmation beaucoup plus incontestable que toutes autres, et, d'après une seule d'entre elles, nous sommes plus en droit de généraliser quant au principe de la proportionnalité en lui-même.

Dans la machine à vapeur, par exemple, un corps liquide (l'eau) entre à une certaine température dans la chaudière; il s'y échauffe, s'y vaporise sous une pression à très peu près constante; avant de se rendre au cylindre moteur, la vapeur peut traverser un appareil où elle s'échauffe encore plus fortement et se dilate en conséquence; arrivée dans le cylindre, elle pousse le piston, d'abord avec une pression constante et peu différente de celle de la chaudière; puis, étant isolée de la chaudière par un mécanisme particulier, la vapeur agit par détente et son volume s'accroît souvent considérablement; le piston étant au bout de sa course, le cylindre est mis en communication avec un réservoir vide d'air, et refroidi sans cesse par un jet d'eau; la vapeur se précipite dans ce condenseur et s'y liquéfie presque instantanément; elle en est retirée, sous forme d'eau, par une pompe, et cette eau a la même température qu'à son entrée dans la chaudière, puisque c'est avec elle qu'on alimente celle-ci.

La constatation expérimentale d'une loi de proportionnalité rigoureuse est donc, par suite, de la plus haute importance. Sous la forme générale et complète où j'ai été en mesure de l'obtenir, cette constatation est peut-être une des démonstrations expérimentales les plus décisives de l'exactitude du point de départ de la théorie mécanique.

Le résultat positif auquel je suis arrivé dans des recherches tout-à-fait récentes, c'est que : quelle que soit la manière dont travaille une machine à vapeur; que ce soit avec détente ou non, avec vapeur saturée ou avec vapeur surchauffée; que ce soit avec de la vapeur à une pression peu différente de celle de la chaudière, ou avec une vapeur qui éprouve en passant de la chaudière au cylindre une chute de pression considérable, on trouve toujours qu'il y a

une proportionnalité exacte entre le travail rendu par le moteur et la différence qui existe entre la quantité de chaleur fournie avant l'entrée dans le cylindre moteur, et la quantité de chaleur qui reste à la vapeur à sa sortie du cylindre.

Je crois devoir entrer au sujet de ces recherches, dans des détails assez minutieux pour que le lecteur se rende bien compte de l'ensemble des difficultés à surmonter, et pour que d'autres expérimentateurs puissent au besoin répéter les essais dans de nouvelles conditions.

Je donnerai ailleurs, et sous une forme technique, des détails sur la construction des deux machines sur lesquelles j'ai opéré, et j'indiquerai en quoi elles diffèrent des machines généralement employées dans l'industrie. Pour le moment il suffit de savoir :

1°. Qu'elles sont à un seul cylindre;

2°. Qu'elles sont avec condensation ;

3°. Qu'elles travaillent avec de la vapeur surchauffée;

4°. Qu'elles sont à détente variable à volonté;

5°. Enfin, que ce qui les distingue l'une de l'autre, c'est que l'une marche à 93 tours par minute, tandis que l'autre n'en fait que 27.

L'effet utile de ces machines a, pour chaque cas, été relevé soit directement au frein, soit par comparaison, par substitution avec un autre moteur déjà essayé lui-même au frein. Au surplus, le travail absolu et externe produit importe peu ici, et je ne l'indiquerai qu'accessoirement. L'essentiel à faire ressortir, c'est que l'on pouvait travailler à une même force très-considérable, en faisant varier de toutes les manières désirables le mode même de production du travail. Notre but dans ce paragraphe est, en effet, non de chercher un rapport défini entre la dépense en chaleur et le bénéfice en travail externe, mais simplement de constater l'existence d'une loi de proportionnalité.

La tension de la vapeur dans la chaudière, son degré de surchauffe, la quantité et la température de l'eau injectée au condenseur étant tenues parfaitement constantes, le travail externe rendu par

une machine à vapeur peut être modifié de deux manières très distinctes :

1°. Ce travail peut être diminué ou augmenté par le plus ou moins d'ouverture qu'on donne au robinet d'admission de vapeur.

2°. Ce robinet étant tout ouvert, et rien ne gênant l'afflût de la vapeur, le travail peut être augmenté ou diminué, selon que l'on donne peu ou beaucoup de détente.

Réciproquement donc, le travail peut être maintenu constant, lorsqu'en diminuant la détente on a soin en même temps de diminuer l'ouverture de la valve d'admission de vapeur, à l'entrée du cylindre.

L'un ou l'autre des deux premiers procédés nous offre, en apparence, un moyen de chercher l'existence de notre loi de proportionnalité. Si, pour un travail que nous faisons varier du simple au double, nous trouvons un déchet de calorique qui varie aussi du simple au double, notre loi en effet sera hors de doute. Il est cependant facile de se convaincre qu'en réalité cette méthode ne peut conduire à rien d'exact. Nous avons dit que, pour qu'une loi de proportionnalité puisse se montrer, il suffit que les déchets de chaleur ou de travail qui nous *échappent* soient eux-mêmes proportionnels. Or il est aisé de voir que ceci n'a pas lieu dans une machine à vapeur.

Les pertes de chaleur par contact peuvent être tellement diminuées, il est vrai, dans ces moteurs, que nous n'avons pas à nous en occuper. La température de la vapeur étant prise tout près du cylindre, et celui-ci étant, par une enveloppe isolante, protégé de tout rayonnement externe, la perte passive ne s'élève pas à 0,0001 de la chaleur totale en action. Il n'en est pas à beaucoup près ainsi des pertes de travail. Ces pertes sont de deux genres :

1°. Les unes varient avec la charge de la machine ; elles y sont à très peu près proportionnelles. Les frottements des tourillons, de toutes les pièces mobiles dans leurs coussinets, etc., croissent et décroissent en effet avec l'effort exercé, et par suite avec le travail

rendu. Si ce genre de déchet était le seul, nous n'aurions pas à nous en préoccuper.

2°. Mais toute machine consomme du travail, et par suite de la chaleur, pour se mouvoir elle-même, pour marcher à vide; ce travail consommé reproduit, il est vrai, toute la chaleur qu'il représente; mais cette chaleur n'est pas recueillie par l'eau de condensation; elle nous échappe donc, au moins en grande partie. Des expériences assez précises m'ont prouvé que la machine à mouvement lent (27') coûte à vide 18 chevaux de travail. Désignons par G ce travail constant, par α le déchet de travail proportionnel à l'effet total; par F le travail total disponible, et par U le travail utile recueilli au frein. Nous avons évidemment :

$$F(1-\alpha)-G=U$$

Il résulte de là que la chaleur consommée ne peut être proportionnelle à U, si elle l'est à F. Voyons si la réciproque que j'ai indiquée ci-dessus ne nous fournit pas au contraire une méthode correcte et, sous tous les rapports, beaucoup plus concluante. Spécifions-la d'abord clairement par un exemple unique, pris tout au hasard.

Je suppose que la pression dans la chaudière soit tenue constante à 5at, la température de la vapeur à 250°, et que la machine rende 100ch de travail au frein (7500D). Ce travail pourra être rendu de deux manières.

1°. La valve d'admission étant totalement ouverte, la vapeur en pénétrant dans le cylindre reste à peu près à la pression de la chaudière même. Elle y est admise, je suppose, pendant un sixième de la course du piston; puis, le mécanisme de la détente coupant la communication, l'afflût de vapeur cesse, et le volume de vapeur admis croît de 1 à 6. La pression et la température tombent en même temps. Mais cette expansion fournit encore une quantité très notable de travail.

2°. Fermons en partie la valve d'admission. Une partie de la pression de 5at étant maintenant nécessaire pour forcer la vapeur à passer par cet *étranglement*, la pression ne pourra plus être de 5at

dans le cylindre. Le travail rendu tendra à diminuer : pour le maintenir à 100^{ch}, il faudra régler le mécanisme de la détente de manière à ce qu'il ne coupe plus la vapeur qu'au bout de $\frac{1}{3}$ de la course.

Fermons encore davantage : il faudra de nouveau diminuer la détente ; il faudra finalement admettre la vapeur, désormais à une pression bien moindre que 5^{at}, pendant *toute la course*. Il ne se fera plus aucune détente dans le cylindre : ou, pour parler correctement, cette détente se fera d'un coup, dès l'entrée même de la vapeur. Entre ces deux manières de faire travailler la machine, sans diminuer l'effet extérieur, il y a, comme on voit, une différence capitale : je la ferai ressortir, sous un point de vue au moins, en disant que, dans le premier cas, nos 100^{ch} seront obtenus avec une dépense de 200^{gr} de vapeur par seconde, et que dans le second cas ils nous en coûteront 300 ! Et ce qui est évident aussi, c'est que, toutes choses restant constantes d'ailleurs, le foyer aura à nous livrer, dans le second cas, $\frac{1}{3}$ de chaleur de plus que dans le premier. Si alors, dans l'eau de condensation, nous trouvons aussi $\frac{1}{3}$ de chaleur de plus, nous en concluerons légitimement que le nombre de calories consommées en route ne dépend absolument que de la grandeur du travail externe rendu. Car dans ce mode d'expérience, la machine donnant toujours 100^{ch}, les pertes de travail, quelles qu'elles soient, restent les mêmes aussi, et nous n'avons pas à nous en occuper.

Telle est, en principe, la méthode d'observation dont j'ai fait exclusivement usage. Nous allons voir bientôt quelles conditions délicates il faut remplir, pour l'appliquer correctement. Occupons-nous d'abord de l'évaluation théorique de la chaleur reçue par elle du dehors, et puis rendue par elle au-dehors.

La chaleur fournie est facile à évaluer assez correctement, étant donnés les éléments nécessaires.

Les expériences de M. Regnault nous ont appris que la formule empirique :

$$q_1 = 606{,}5 + 0{,}305\ t$$

exprime très sensiblement le nombre de calories qu'il faut dépenser,

pour évaporer, sous une pression constante, et à la température, correspondante, 1kil d'eau d'abord à 0° et porté à t°.

Nous verrons que le nombre q_1 est beaucoup plus complexe qu'on ne le pensait jusqu'ici; mais peu nous importe pour le moment. Ce qui est clair, c'est que nous devons retrouver rigoureusement cette valeur q_1, si nous condensons la vapeur dans les conditions mêmes où elle s'est produite, c'est-à-dire sans lui faire rendre aucun travail externe.

Dans mes recherches, la vapeur, au sortir de la chaudière, était toujours plus ou moins surchauffée par un appareil spécial, où elle n'éprouvait d'ailleurs aucun changement de pression. C'est en effet là une condition *sine quâ non* de réussite; car la vapeur ordinaire porte toujours au cylindre une certaine quantité d'eau, nécessairement variable, et très difficile à doser; et l'évaluation de la chaleur fournie devient par là impossible. Les physiciens, qui voudront répéter mes essais, ne doivent point perdre de vue une condition aussi indispensable.

Notre kilogramme de vapeur, porté de la température t à la température T, reçoit donc une nouvelle portion de chaleur, qui a pour expression :

$$q_2 = C\,(T - t)$$

C étant la capacité calorifique, dite à pression constante.

Je prouverai ailleurs que, rigoureusement parlant, C ne peut être regardé comme constant, mais qu'approximativement, et pour les limites de température où j'ai opéré, on a très sensiblement :

$$C = 0{,}5$$

Soient donc π la dépense de vapeur par unité du temps, et f la température de l'eau de condensation; il est clair qu'on aura :

$$Q_1 = \pi\,(606{,}5 + 0{,}305\,t + 0{,}5(T - t) - f)$$

pour l'expression du nombre de calories que nous retrouverions dans l'eau de condensation si le travail ne coûtait rien en chaleur.

La chaleur rendue par la machine est facile aussi à établir. Soit Π le poids d'eau à la température i, injectée par seconde aussi; nous aurons pour le nombre de calories que reçoit cette eau :

$$Q_2 = \Pi (f - i)$$

Le déchet de calorique dû au travail sera donc :

$$Q_1 - Q_2 = \pi (606,5 + 0,315\, t + 0,5\, (T - t) - f) - \Pi (f - i)$$

plus quelques légères pertes en sus, dont il est inutile de nous occuper.

Dans toutes mes expériences, la pression était maintenue constante à $\frac{1}{10}$ d'atmosphère près dans la chaudière, quelque temps que durât le travail : la valeur de t est donc connue par les tables de tension. La température T était relevée, tout près du cylindre, dans un tuyau de conduite où la pression était à très peu près celle de la chaudière ; la température de l'eau de condensation, une fois le régime de la machine établi, était relevée de minute en minute, et f exprime la moyenne d'une trentaine de nombres au moins.

Je ne m'arrêterai donc que sur la valeur des deux éléments π et Π dont la détermination exacte présente des difficultés très grandes. Je désignerai désormais par π_0 la dépense en vapeur par seconde, lorsque la machine marchait avec *valve d'admission toute ouverte*, et la plus forte détente que comportait le travail constant à produire ; et par π_1 la consommation en vapeur, lorsque la machine marchait *avec détente minima et nulle*, et valve d'admission *partiellement fermée.*

Pour déterminer π_0, on faisait marcher la machine toute une journée au même régime : mêmes pression, surchauffe et détente, et par suite, même travail rendu. On pesait l'eau d'alimentation nécessaire à la chaudière pendant cette journée ; un compteur relevait le nombre de coups de piston : en divisant le premier nombre par le second, on avait la dépense par coup de piston. Dans deux expériences identiques, faites souvent à 15 jours d'intervalle, la valeur de π_0 ainsi trouvée ne variait pas d'un millième. C'est, comme on voit, une exactitude très satisfaisante.

La valeur de π_1 ne pouvait s'obtenir de la même manière, et la raison en est facile à saisir. Lorsqu'une machine puissante marche sans détente, la consommation de vapeur, et par suite celle de la

houille, s'accroissent; le foyer, convenable pour brûler par exemple 2000k en 12h, ne suffit plus pour 3000; le chauffeur devient incapable de tenir sa pression pendant une journée; d'autre part, le soigneur, identifié, si je puis ainsi dire, avec le son de la marche normale, est dérouté, dès que sa machine change d'allure; on risque, en un mot, une foule d'inexactitudes, par suite d'un régime exceptionnel, et sur dix expériences de ce genre, qu'on tenterait, une seule atteindrait sans encombre la fin de la journée. J'étais donc condamné à trouver une autre méthode plus sûre et plus expéditive; je pense avoir réussi complètement.

Le condenseur de la machine était muni d'un tuyau qui allait aspirer l'eau d'injection dans une bâche en maçonnerie hydraulique parfaitement étanche. Au-dessus de cette bâche était disposé un réservoir spacieux, pourvu à sa partie inférieure d'un ajutage particulier que j'appellerai no 1; l'eau froide, qui affluait dans ce réservoir par un canal, y était tenue à niveau constant (à 0m,001 près sur 0m,7 à 0m,8 de hauteur au-dessus du centre de l'ajutage). Le condenseur recevait donc une quantité d'eau parfaitement constante pendant le cours de chaque expérience.

L'eau tiède, extraite du condenseur par la pompe pneumatique de la machine, était amenée, *sans aucune perte*, dans un autre réservoir spacieux, muni d'un ajutage que j'appellerai no 2. Pendant le cours d'une expérience, la charge sur le centre de cet ajutage (charge s'élevant de 0m,7 à 0m,8) était relevée de minute en minute. La charge servant au calcul était la moyenne d'une trentaine d'observations au moins. Je ne parlerai pas des précautions minutieuses qu'il m'a fallu, pour rendre *immobile* la nappe d'eau dans les deux réservoirs de jauge.

Les ajutages no 1 et no 2 étaient en zinc épais, parfaitement polis à l'intérieur; ils avaient la forme indiquée sur la figure (1). Leur débit avait été vérifié directement avec soin, et avec de l'eau à diverses températures. Les formules qui représentent leur débit *en poids* étaient :

$$N^o\ 1 = (0{,}00006\,t + 1)\ 0{,}0015768\ \sqrt{2gh}$$
$$N^o\ 2 = (0{,}00006\,t + 1)\ 0{,}0015838\ \sqrt{2gh}$$

h étant la charge dans le réservoir d'eau froide, il est clair qu'on a :

$$\Pi = (0{,}00006\ i + 1)\ 0{,}0015768\ \sqrt{2.9{,}8088h}$$

pour le poids d'eau injectée à la température i; et comme l'eau de condensation n'est autre chose que la somme du poids de l'eau injectée et de la vapeur condensée, on a aussi :

$$W = \pi + \Pi = (0{,}00006 + 1)\ 0{,}0015838\ \sqrt{2.9{,}8088h_1}$$

et par conséquent :

$$\pi = W - \Pi$$

cependant comme π est la partie essentielle du problème expérimental, je n'ai pas voulu me fier à une appréciation de ce genre.

Voici comment se conduisaient une paire d'expériences consécutives.

La machine étant mise au régime pour lequel on avait déterminé π_o, on tenait h_1 aussi constant que possible, et l'on observait pendant assez longtemps pour être sûr de la valeur moyenne de h_o; puis, sans rien changer d'ailleurs, on fermait partiellement le robinet d'admission et l'on réduisait la détente à son minimum.

La hauteur h_1 dans le réservoir d'admission ne variant pas, la quantité d'eau injectée ne variait pas non plus; mais comme il arrivait plus de vapeur, la hauteur dans le réservoir de sortie croissait. On observait de manière à être sûr de la nouvelle moyenne de h et de f, on comptait exactement le nombre de tours que faisait la machine, etc.

Π étant constant, quoique encore indéterminé, on était parfaitement sûr que l'accroissement de h n'était dû qu'à l'accroissement de dépense de vapeur. Les calculs devenaient ainsi très simples.

On a en effet :

$$\Pi = ms\,(1 + \alpha f)\ \sqrt{2gh_1} - \pi_o$$
$$\pi_1 = \pi_o + ms\ (1 + \alpha f_1)\ \sqrt{2gh_1} - (1 + \alpha f)\ \sqrt{2gh_o}$$

et les trois éléments essentiels de notre paire d'expériences sont déterminés.

Je cite maintenant, comme exemple, 3 paires d'expériences dont deux ont été exécutées sur la machine à 27[tours], et une sur la machine à 93[tours].

P = Pression dans la chaudière, en atmosphères.
S = Surchauffe ou $(T_1 - t_0)$.
R = Rapport de la détente.
V_o = Valve d'admission ouverte.
V^f = Id. en partie fermée.
F = Travail en kilogrammètres par seconde ou dynames et en chevaux de 75^D

$\Sigma' = \frac{F}{\Delta q}$

Π = Poids d'eau injecté par seconde.
π_o et π_1 = Poids de vapeur dépensé par seconde.
i = Température de l'eau d'injection.
f_o = Id. de condensation.
q_o = Nombre de calories données.
q_1 = Id. rendues.
$\Delta q = (q_1 - q_o)$ nombre de calories consommées.

GRANDE MACHINE A 27[t.]

1re *Expérience.*

P = 4ᵃ,5 F = 11250ᴰ = 150ᶜʰ.

A.

R = 1 : 2
V^o
π_o = 0ᵏⁱˡ,34554 Π = 5ᵏⁱˡ,84004.
f = 37°,28 i = 5°,1.
q_o = 0,34554 (606,5 + 0,305. 148,3 + 0,5. 91,7 — 37,28).
q_1 = 5,8401 (37,28 — 5°,1).
Δq = (228,16 — 187,82) = 40ᶜᵃˡ,34.

B.

S = 91°,7.
R = 1 : 1,15.
V^f

$\pi_1 = 0^{kil},41111$ $\Pi = 5^{kil},8401.$
$f = 44^o,2$ $i = 5^o,1.$
$q_o = 0,41111\ (606,5 + 0,305.\ 148,3 + 0,5.\ 91,7 - 44.2).$
$q_1 = 5,8401\ (44,2 - 5,1).$
$\Delta q = 268,61 - 228,35 = 40^{cal},26.$

C.

S $= 0$
R $= ?$
V_o
$\pi_o = 0^{kil},46927$ $\Pi = 6^{kil},0912.$
$f = 42^o,51$ $i = 5^o,03.$
$q^o = 0,46927\ (606,5 + 0,305.\ 148,3 - 42,51).$
$q_1 = 6,0912\ (42,51 - 5,03).$
$\Delta q = 286,38 - 228,3 = 38^{cal},08.$

GRANDE MACHINE A 27[t].
2e *Expérience.*

P $= 5^{at}$ F $= 8700^{km} = 116^{ch}.$

A.

S $= (245 - 152) = 93^o.$
R $= 1:6$
V_o
$\pi_o = 0^{kil},23548$ $\Pi = 5^{kil},8718.$
$f = 25^o,05$ $i = 3^o,2.$
$q_o = 0,23548\ (606,5 + 0,305.\ 152,2 = 0,5.\ 93 - 25,05).$
$q_1 = 5,8718\ (25,05 - 3,2).$
$\Delta q = 158,81 - 128,3 = 30,51.$

B.

S $= 93^o.$
R $= 1:1,15.$
V^f
$\pi_1 = 0^{kil},32307$ $\Pi = 5^{kil},8718.$
$f = 34^o,323$ $i = 3^o,2.$
$q_o = 0,32307\ (606,5 + 0,305.\ 152,2 + 0,44.\ 93 - 34,32).$

$q_1 = 5{,}8718\,(34{,}323 - 3{,}2)$.
$\Delta q = 214{,}88 - 182{,}75 = 32^{cal},13$.

PETITE MACHINE A 93'.

1re *Expérience.*

$P = 3^{at},75$ $\qquad F = 90^{ch} = 6750^{D}$.

A.

$S = 100^{o}$.
$R = ?$.
V_0
$\pi_0 = 0^{kil},1902$ $\qquad \Pi = 5^{kil},8135$.
$f = 27{,}03$ $\qquad i = 9^{o}$.
$q_0 = 0{,}1902\,(606{,}5 + 0{,}305.\,142 + 0{,}44.\,100 - 27{,}03)$.
$q_1 = 5{,}8135\,(27{,}03 - 8{,}67)$.
$\Delta q = 127{,}96 - 106{,}81 = 21^{cal},5$

B.

$S = 93$.
$D == ?$.
Vf
$\pi_1 = 0^{kil},229$ $\qquad \Pi = 5^{kil},8135$.
$f = 31^{o},54$ $\qquad i = 9^{o},24$.
$q_0 = 0{,}229\,(606{,}5 + 0{,}305.\,142 + 0{,}44.\,93 - 31{,}54)$.
$q_1 = 5{,}8135\,(31{,}54 - 9^{o},24)$.
$\Delta q = 152{,}23 - 129{,}65 = 22^{cal},58$.

Si l'on songe aux difficultés sans nombre et aux mille et mille chances d'erreur inhérentes aux recherches dont je viens de parler, le lecteur verra certainement dans les résultats numériques qu'il a sous les yeux, une des plus éclatantes confirmations de l'exactitude des principes fondamentaux de la théorie mécanique.

En nous arrêtant, par exemple, aux trois expériences consécutives A, B, C, nous voyons la dépense de vapeur s'accroître de $0^{kil},24554$ à $0^{kil},41111$, et puis à $0^{kil},46927$; la détente, l'état de température, etc., du gaz aqueux éprouvent les plus profondes

modifications, et cependant une consommation d'un nombre de calories presque semblable a lieu. Pourquoi? Par cette seule raison que le travail externe rendu n'a pas varié d'une expérience à l'autre. Ce travail, il est vrai, nous ne l'avons pas déterminé en totalité : cela serait impossible dans l'état actuel de la mécanique appliquée. Mais nous en avons mesuré une partie, et nous avons mis la machine dans des conditions telles que, cette partie ne variant pas, la totalité elle-même restait constante. Cela suffisait pour la détermination d'une simple loi de proportionnalité.

Troisième Section.

« Il existe un rapport unique et constant entre les quantités posi-
« tives ou négatives de travail, et les quantités négatives ou positives
« de chaleur, qui dépendent les unes des autres dans un phénomène. »

Lorsque la chaleur produit un travail mécanique, ou lorsqu'un travail dépensé donne lieu à un développement de chaleur, les quantités de chaleur et de travail sont, comme nous venons de voir, liées par une loi de proportionnalité. L'existence de cette loi implique celle d'un rapport numérique entre les quantités en action. La démonstration toute élémentaire, donnée dans la première partie, implique de plus l'existence d'un rapport unique et général : ce rapport n'est autre chose que l'équivalent mécanique de la chaleur, ou l'équivalent calorifique du travail. Mais de la conception de l'existence nécessaire d'un tel équivalent à la confirmation expérimentale de la stabilité absolue, et de la valeur numérique de cet élément, il y a fort loin; et tandis que l'une n'a jamais pu donner lieu à une contestation sérieuse, l'autre au contraire est entourée de difficultés telles que plus d'un physicien a été jeté dans le doute par la diversité des nombres fournis par les diverses méthodes et les divers observateurs.

C'est de la détermination expérimentale de ce rapport que nous allons nous occuper dans ce paragraphe; mais, pour procéder avec

ordre et méthode, nous devons établir quelques subdivisions naturelles dans cette étude :

1°. Comme travail préparatoire, nous devons faire un triage raisonné, et une élimination des expériences qui, par leur nature même, sont impropres à déterminer la valeur de l'équivalent ;

2°. Nous devons, avant tout aussi, prouver la stabilité de ce rapport ;

3°. Puis enfin nous aurons à confronter et à discuter les valeurs fournies par l'observation, et à chercher quelle est en définitive celle qui semble le plus s'approcher de la vérité.

Examen critique des expériences qui peuvent fournir la valeur de l'Équivalent.

Pour constater la loi de proportionnalité qui existe entre la chaleur produite ou consommée et le travail externe dépensé ou recueilli, il suffit que les pertes de l'un ou de l'autre soient elles-mêmes proportionnées, au moins à peu près, au travail. Ainsi, dans la machine à vapeur, nous avons pu vérifier exactement cette loi, malgré des déchets de tout genre qu'il est impossible d'évaluer ; ainsi, même dans les *moteurs vivants*, nous pouvons l'apercevoir de la manière la plus positive, malgré le nombre et l'extrême complication des phénomènes accessoires qui ont eu lieu ici.

Ces conditions évidemment ne suffisent plus, lorsqu'il s'agit de déterminer un rapport défini entre la chaleur et le travail, lorsqu'il s'agit, en un mot, de trouver la valeur réelle de l'équivalent mécanique. Ici il faut que toutes les pertes, soit de chaleur, soit de travail, puissent être évaluées ; il faut de plus qu'il n'existe pas de causes perturbatrices internes aux corps, dont la grandeur des effets nous échappe la plupart du temps. Il faut donc, ou que le corps soumis à l'essai n'éprouve aucune altération sensible pendant le travail, ou du moins qu'il revienne rigoureusement à son état primitif à la fin du travail, qu'il décrive en un mot un *Cycle fermé*.

Dans la catégorie des expériences où ni les unes ni les autres de

ces conditions ne peuvent être satisfaites, se rangent en tout premier lieu celles qui concernent la chaleur dépensée et le travail développé par les êtres vivants.

Les recherches que j'ai faites sur ce sujet sont, je crois, fort utiles à la théorie : 1°. en ce qu'elles nous montrent une relation entre la chaleur et le travail, même dans un cas où celui-ci évidemment n'est pas dû à l'action directe du calorique ; 2°. en ce qu'elles nous laissent apercevoir de la façon la plus évidente une loi de proportionnalité, comme dans tous les autres moteurs. Mais en raison de la complexité des phénomènes qui se passent dans le corps de l'homme, par exemple, et de la différence des sécrétions, selon que nous sommes en repos ou en mouvement, il est impossible de tirer de telles recherches une valeur même approximative de l'équivalent mécanique.

Par une raison très différente, les expériences sur la machine à vapeur, quelque soin qu'on y apporte, ne peuvent pas non plus servir à donner une valeur correcte de l'équivalent. Ici, à la vérité, le corps soumis à l'expérience décrit un cycle complet, et revient exactement à sa forme première, après avoir fourni du travail ; de plus, les pertes accessoires de chaleur dans la machine peuvent être évaluées très correctement, et sont d'ailleurs fort petites ; mais il n'en est pas de même de la perte de travail à laquelle donnent lieu les frottements des diverses pièces de la machine. Il est, en un mot, impossible pour le moment de connaître assez exactement la force réelle que donne ce moteur, pour qu'on puisse calculer avec certitude la valeur de l'équivalent mécanique d'après le déchet de chaleur qui y a lieu. Je dis, pour le moment : la difficulté, en effet, n'est pas insurmontable. Nous verrons dans l'application de la théorie mécanique à la machine à vapeur que le rendement du moteur peut au contraire se calculer exactement, lorsqu'on part d'une valeur de l'Équivalent obtenue par d'autres méthodes. Ce qui vient d'être dit de la machine à vapeur concerne, à bien plus forte raison, les autres moteurs à calorique, beaucoup moins bien étudiés jusqu'ici.

Démonstration de la stabilité, de la constance, de l'Équivalent mécanique.

Rigoureusement parlant, et à un point de vue purement expérimental et direct, il existe des différences trop notables entre les valeurs de l'équivalent mécanique obtenues par les divers observateurs et les diverses méthodes, pour qu'on soit en droit de trancher sur la stabilité absolue de cet élément. Il fallait, en ce sens, une preuve à l'abri de toute objection, qui permît de dire que, là où l'observation directe nous conduit à des nombres variables, les différences sont dues : 1°. soit à des erreurs d'expérience ou à des calculs fautifs; 2°. soit à la nature même des phénomènes, et par suite encore à un mauvais choix de procédés expérimentaux.

Cette preuve a été fournie (en 1845), et sous la forme la plus brillante, par M. Joule. Voici en peu de mots la description de l'expérience.

(Fig. 2.) Deux réservoirs en cuivre, hermétiques et résistants, d'environ 30[lit] chacun, sont placés dans une cuve pleine d'eau où plonge un thermomètre extrêmement sensible. Ces réservoirs sont liés par un tube muni d'un robinet qui permet de les mettre en communication l'un avec l'autre, ou de les séparer. Dans l'un des réservoirs (A), on comprime de l'air à une trentaine d'atmosphères; dans l'autre (B), on fait le vide. Lorsque le thermomètre de la cuve est parfaitement stationnaire, on ouvre le robinet de communication. L'air se précipite de A en B, et l'équilibre des pressions s'établit en très peu de temps.

Dans ces conditions le thermomètre, si sensible qu'il soit, n'annonce aucun changement de température dans l'eau de la cuve.

La température finale de la masse d'air est donc la même que la température initiale.

Présenté sous cette forme toute concise, ce résultat n'a rien qui surprenne, et c'est bien plutôt une variation de température de l'eau qui nous étonnerait. Il n'en est plus ainsi, si nous analysons les faits.

Que se passe-t-il d'abord dans le réservoir A?

Une partie de l'air qui y est comprimé s'en échappe; celui qui reste se détend, et par suite se *refroidit*. En plaçant ce réservoir A dans une cuve isolée, M. Joule a effectivement constaté un abaissement de température dans l'eau.

Que se passe-t-il dans le réservoir B?

L'air de A s'y détend d'abord considérablement, et semble devoir aussi se refroidir; cependant comme les portions qui y arrivent successivement compriment celles qui s'y trouvent déjà et les réchauffent, comme le tout finit par tomber à une même pression commune en A et en B, il semble que les températures aussi devraient être les mêmes des deux côtés, et être toujours inférieures à la température initiale. Or, c'est ce que l'expérience dément formellement. En plaçant le réservoir B dans une cuve isolée, M. Joule a constaté une élévation de température; et puisque le thermomètre de la cuve commune ne varie pas, il faut que l'élévation de température en B compense exactement l'abaissement en A. Le frottement, le choc des particules de l'air en B, produit donc une quantité de chaleur rigoureusement égale à celle que la détente coûte en A. Voilà les conclusions que nous sommes obligés d'accepter comme physiciens. Raisonnons maintenant comme mécaniciens.

Les molécules d'une partie de l'air de A sont lancées comme autant de projectiles dans le réservoir B, par suite de l'excès de pression de A sur B. Dans les premiers moments de l'écoulement, la vitesse est de près de 600^{m} par seconde; cette vitesse diminue ensuite, à mesure que les pressions s'égalisent. L'air de A fournit donc du travail : ce travail, emmagasiné sous forme de force vive dans les molécules, est absorbé en totalité en B par les frottements, puisque nous ne recueillons nul travail au-dehors. Il y a ici égalité absolue entre la production et la dépense. Si nous concluons maintenant à la fois comme physiciens et comme mécaniciens, nous dirons :

Que le rapport qui existe entre la chaleur dépensée et le travail produit en A par l'expansion est rigoureusement le même que celui

qui existe entre la chaleur développée par le frottement, et le travail dépensé pour ce frottement, en B.

La différence qui existe dans cette expérience, et au point de vue de la Physique, entre le mode de production de la chaleur et le mode de production du froid, est tellement grande que l'égalité de nos deux rapports nous permet, ou plutôt nous oblige, d'accepter comme un fait positif la constance de l'Équivalent mécanique de la chaleur. Nous sommes conduits de plus, et de la manière la plus élémentaire, à l'une des propositions principales de la théorie mécanique, c'est que :

Quelles que soient les actions que subisse un corps, la somme de chaleur qu'il contient n'est pas modifiée, s'il ne se produit ni ne se dépense de travail externe par suite de ces actions, et pourvu que l'état physique du corps ne change pas.

L'expérience de M. Joule est d'une si haute portée qu'il m'a semblé utile de la soumettre à une critique raisonnée, et d'en vérifier les résultats sous une autre forme.

Quelque grand que soit l'appareil décrit précédemment, le produit du poids de l'air de A par la capacité calorifique, le poids d'eau que représente cet air est toujours très petit par rapport au poids total d'eau que représente l'appareil. Une différence de 1° ou 2°, qui existerait réellement entre la température initiale et la température finale de cet air, ne se traduirait donc dans l'eau de la cuve que par une fraction excessivement faible de degré, et pourrait à la rigueur être masquée, par suite des variations continuelles de température de l'air ambiant où se trouve le calorimètre. Or une différence de 1° ou 2° serait ici très importante, au point de vue du principe. En partant de cette critique, dont tout le monde sentira la justesse, j'ai eu l'idée de transformer les réservoirs A et B eux-mêmes en thermomètres à air, afin de relever directement une différence, si elle existait, au lieu de la laisser se fractionner et se perdre dans une masse d'eau énorme.

(Fig. 3.) Concevons un tuyau en cuivre de $0^m,2$ de diamètre, sur

4^m de longueur partagé en deux portions égales par un diaphragme hermétique en parchemin *dd*. A l'aide d'une pompe, extrayons de l'air de l'une des moitiés (B) pour le fouler dans l'autre moitié (A) : nous pourrons, de la sorte, obtenir en A une pression de $1^{at}\frac{1}{2}$, et en B une réduction de pression de $\frac{1}{2}^{at}$. Dans cet état de choses, et à un moment donné, faisons crever le diaphragme ; l'équilibre des pressions s'établira instantanément, et comme la masse d'air de l'appareil n'a pas varié, la pression reviendra à sa valeur primitive, si la température du gaz n'est pas modifiée par ce qui se passe dans l'intérieur de l'appareil. Un manomètre à siphon et à huile, muni d'un robinet qu'on ouvre au moment même de l'explosion, devra rester immobile, si, avant le jeu de la pompe, on lui a permis d'indiquer la pression commune interne, et si, par une disposition convenable, on l'a tenu à cette hauteur pendant le jeu de la pompe, et avant la rupture du parchemin. Cette rupture est facile à déterminer à l'aide d'une petite balle de plomb disposée à l'avance dans l'appareil de manière à pouvoir tomber sur le parchemin : comme celui-ci est très près de se rompre déjà sous la pression de l'air, le plus léger choc suffit pour déterminer l'explosion. Je crois trop long d'entrer ici dans tous les détails de l'expérience, et d'indiquer toutes les précautions qu'il faut prendre pour réussir. Qu'il me suffise de dire que, quand ces précautions sont bien prises, « le manomètre à huile, « *au moment de l'explosion*, reste parfaitement immobile. »

Or un changement de niveau *momentané* de $0^m,001$, très facile à observer, ne durât-il que $\frac{1}{10}$ de seconde, eût indiqué une différence au plus de $0^o,02$ dans la température de l'air.

Les résultats de l'expérience de M. Joule sont donc pleinement confirmés par celle que je viens de décrire sommairement [1].

1. Je crois devoir poser quelques restrictions quant aux conclusions par trop absolues qu'on a voulu tirer de ce genre d'expériences.

Ce qu'on appelle la chaleur interne d'un corps (voyez la fin de la deuxième partie), reste invariable, quelles que soient les opérations auxquelles on soumet ce corps, pourvu qu'il ne se produise ou ne se dépense aucun travail interne. Mais il n'est pas du tout ainsi de la température : pour que celle-ci ne change pas, il faut non seulement

Détermination de la valeur de l'équivalent mécanique.

Les expériences qui ont été faites par les divers observateurs, pour cette détermination, ayant été décrites, pour la plupart en détail, dans des recueils scientifiques bien connus, je pense qu'il est tout à fait inutile d'en citer autre chose que les résultats numériques finaux; c'est ce que je ferai à la fin de ce paragraphe, en reproduisant, tel quel, un tableau général très soigneusement coordonné qui se trouve dans la 1re partie des *Progrès de la physique dans l'année* 1858, publiés par la Société de physique de Berlin.

Dans la partie critique de ce paragraphe, j'ai indiqué celles de mes propres expériences qui doivent être rejetées comme insuffisantes pour une détermination numérique, et celles qui probablement sont entachées de quelques erreurs dont l'existence m'a échappé. Ici je m'arrêterai en détail sur quatre nouvelles séries de recherches, très différentes entre elles, que j'ai terminées récemment, et que j'ai lieu de croire correctes. Elles portent : 1°. sur le frottement de plusieurs liquides, et surtout de l'eau; 2°. sur l'écoulement de l'eau sous de fortes pressions; 3°. sur l'écrasement du plomb sous le choc du bélier; 4°. sur l'abaissement de température dû à l'expansion de l'air.

qu'il ne fasse aucun travail externe, mais encore qu'il ne s'opère même aucun travail interne. Et l'absence de tout changement de température, dans l'expérience précitée de M. Joule, tout comme dans la mienne, prouverait que le travail interne et par suite que l'attraction moléculaire sont absolument nuls dans l'air. Or c'est ce qui n'est ni possible ni vrai, et c'est ce que réfutent les belles expériences de M. Joule lui-même, sur le passage brusque de l'air d'une pression p_o à une autre $p_1 < p_o$. Ces expériences en effet ont démontré que quand l'air s'écoule d'un réservoir où il est tenu à pression constante dans un autre où il est aussi tenu à une pression constante, mais plus faible, il y a toujours un abaissement de température. Cet abaissement, comme je le prouverai ailleurs, est dû exclusivement au travail interne qui s'opère quand un gaz augmente de volume; il varie avec la nature du gaz, est très notable avec l'acide carbonique, bien moindre avec l'air sec, et presque nul avec l'hydrogène. Il a lieu certainement aussi dans l'expérience de M. Joule que j'ai citée plus haut, tout comme dans la mienne; et si nous ne l'avions pas constaté, c'est uniquement parce que les méthodes expérimentales n'étaient pas encore assez délicates. Il est très probable que si nous avions substitué de l'acide carbonique à l'air, l'abaissement de température se serait laissé apercevoir.

1re SÉRIE. — FROTTEMENT DES LIQUIDES.

L'appareil qui m'a servi pour cette étude consiste : 1°. en un cylindre en laiton de 0^m^,3 de diamètre, de 1^m^ de longueur, poli à sa périphérie externe, monté sur un axe solide en rapport avec un moteur d'un mouvement très régulier, et pouvant recevoir une vitesse variant à volonté de 60 à 600^t^ par minute; 2°. en un cylindre fixe, poli à son intérieur, concentrique au premier, éloigné partout de 0^m^,03 de celui-ci. Les disques ou plateaux formant les extrémités de ce cylindre étaient munis, à leur partie centrale, de boîtes à étoupes par où sortait l'axe du cylindre interne. Tout l'intervalle compris entre les deux cylindres pouvait être rempli ainsi d'un liquide quelconque que les boîtes à étoupes empêchaient de s'écouler par les centres.

Lorsque le cylindre intérieur tournait (dans un sens ou dans l'autre), le frottement que sa surface externe exerçait sur le liquide, et que le liquide, mis ainsi en mouvement lui-même, exerçait à son tour sur la surface interne du cylindre externe, tendait à faire tourner celui-ci. Deux leviers parfaitement parallèles, adaptés aux deux extrémités et portant des plateaux de balance, permettaient d'empêcher la rotation à l'aide de poids qui indiquaient ainsi la valeur du frottement. La tare des leviers, la valeur du frottement des boîtes à étoupes, etc., étaient déterminées aisément en faisant tourner très lentement le cylindre interne dans les deux sens alternativement. Deux tuyaux verticaux, soudés aux deux disques de fermeture et aussi près que possible des boîtes à étoupes, permettaient d'établir dans l'appareil un courant continu et parfaitement régulier d'un liquide voulu. La température de ce liquide était prise à l'entrée et à la sortie. Autant que possible, la température à l'entrée était tenue à autant de degrés au-dessous de celle de l'appartement que celle du liquide sortant était supérieure. Du reste la loi de refroidissement de l'appareil était soigneusement déterminée de manière à ce qu'il fût facile de faire les corrections nécessaires, toujours très petites.

Cet appareil, qui dans son ensemble constitue, comme on voit, une véritable balance à frottement des liquides, pouvait très aisément servir à faire connaître, d'une part, le travail dépensé pour tel ou tel liquide, pour telle ou telle vitesse, et d'autre part, à l'aide des corrections convenables, à faire connaître le nombre de calories produit par ce frottement dans un liquide dont la capacité calorifique était connue.

Les résultats obtenus ont été en général d'une régularité satisfaisante. Six expériences consécutives faites sur l'eau, et avec différentes vitesses, avec des quantités diverses de liquide introduites par seconde entre les deux tambours, m'ont donné 432ᴰ pour le travail produisant une calorie, et par suite pour la valeur de l'équivalent.

L'expérience sur le frottement de l'eau a été faite dès l'origine par M. Joule, et ensuite par M. Favre. Les valeurs obtenues par ces deux expérimentateurs diffèrent peu de celles que je viens d'indiquer (M. Joule a trouvé 424ᴰ).

2ᵉ Série. — Expérience sur l'écoulement de l'eau sous de fortes pressions.

L'appareil dont je me suis servi pour ces expériences consistait :

1°. En une pompe en bronze de $0^{m2},0003688$ de section, placée bien verticalement dans un réservoir spacieux plein d'eau. A la boîte de la soupape d'échappement était adapté un tuyau en cuivre sortant en cou de cygne par le haut du réservoir d'eau et pourvu : 1°. à son extrémité, d'un tube conique en verre effilé, à orifice très mince (0^{m} 0005 de diamètre au plus); 2°. tout auprès de cette extrémité, d'un robinet latéral;

2°. En un arbre horizontal, en fer, de 5^{m} de long, reposant, à l'une de ses extrémités, sur un couteau, et guidé dans son plan vertical, à l'autre extrémité, entre deux coulisses en bois. Cette extrémité mobile pouvait être soulevée à l'aide d'une corde, et puis être abandonnée à elle-même, et appuyer alors de tout son poids sur la tige, soulevée aussi, du piston. Le poids de l'arbre, à cette

extrémité, était de 177^k ; pour surmonter le frottement du piston, il fallait 10^k : le poids qui déterminait l'écoulement de l'eau était donc en réalité 167^k, ou :

$$\frac{167}{0,0003688} = 452819^k,9 \text{ par } 1^m \text{ carré.}$$

Pour faire une expérience, on remuait l'eau du réservoir, de manière à égaliser partout la température; on ouvrait le robinet du tuyau de sortie, et l'on faisait marcher très lentement la pompe de manière à mettre l'eau du tuyau elle-même à la température générale. On notait cette température ; on élevait complètement la tige du piston jusqu'au contact du levier, et on abandonnait celui-ci à lui-même. Le robinet étant fermé, l'eau était forcée de sortir par le tube de verre : on la recevait dans un petit ballon de verre tenu à l'extrémité d'une tige en bois. La température était prise immédiatement après. Cette première expérience n'était pas notée : elle servait seulement à indiquer la température à donner à l'avance au verre du ballon, pour que la température de l'eau ne fût pas modifiée. Pour cela, on remplissait le ballon d'eau ; on y plongeait le thermomètre, et, à l'aide de la chaleur de la main, on l'amenait lentement au degré voulu. L'appareil, pendant ce temps, était disposé pour une nouvelle expérience, et au moment voulu, on vidait le petit ballon pour le présenter rapidement à l'orifice d'où s'échappait l'eau.

La température était relevée à l'aide d'un thermomètre différentiel à alcool, que je dois à la bonté de M. Walferdin, et dont chaque division valait $\frac{1}{80}$ de degré.

L'élévation moyenne de température que j'ai obtenue ainsi a été de 1°,0457. Nos 452819^k,9 de charge représentaient une chute de 452^m,8119.

La capacité calorifique de l'eau étant 1, on a ici :

$$\Sigma = \frac{452,8199}{1,0457} = 433^D.$$

3e Série. — Écrasement du plomb sous le choc.

(Fig. 4.) AA est un arbre en fer forgé, pesant 350k, suspendu horizontalement par deux paires de cordes qui le forcent à se mouvoir parallèlement à lui-même dans un plan vertical. C'est cet arbre qui faisait bélier.

BB' est une masse prismatique, régulièrement taillée, en grès des Vosges, pesant 941k, et suspendue comme l'arbre à deux paires de cordes, de manière à se mouvoir parallèlement à elle-même dans le plan de suspension de l'arbre, ou bélier. C'est cette masse qui servait d'enclume. La tête B' était pour cela revêtue d'une épaisse pièce de fer forgé, boulonnée sur une surface parfaitement dressée.

Le bélier était, à l'aide d'un moufle, tiré en arrière et, par suite, soulevé à une hauteur voulue, très exactement mesurée chaque fois.

Le recul de l'enclume après le choc était donné très correctement par un indicateur qui était repoussé par elle et restait en place. Comme la distance du centre de gravité de l'enclume au point de suspension des cordes était déterminée d'après le nombre d'oscillations par minute, l'équation :

$$L - \sqrt{L^2 - R^2} = h$$

donnait chaque fois la hauteur h où montait l'enclume par suite du choc, L étant la longueur du pendule, et R le recul en projection horizontale.

Un observateur relevait aussi en même temps le recul ou l'avance du bélier après le choc. On connaissait donc parfaitement ainsi le travail (ou la force vive) emmagasiné par la chute du bélier, et le travail total (ou la force vive) subsistant dans les deux masses après le choc. La différence est évidemment le travail consommé pour l'écrasement du plomb.

Les morceaux de plomb soumis au choc avaient les diverses formes indiquées par les nos 1, 2, 3, 4. 5, 6 (*fig.* 4) : les coupes transversales étaient circulaires. Un trou cylindrique était foré pour recevoir un thermomètre. Deux ficelles y étaient attachées à l'avance, pour suspendre les pièces après le choc.

Voici comment se faisait l'expérience.

L'enclume étant en repos, et le bélier reculé de manière à être à la hauteur voulue, la pièce de plomb était couchée horizontalement sur deux fourches en bois mince fixées à une planchette horizontale; elle était portée devant la tête de l'enclume, son axe de figure dirigé dans le même sens que celui du bélier et de l'enclume. Un thermomètre était introduit dans l'intérieur, et l'on attendait qu'il ne variât plus, pour noter la température initiale.

Le thermomètre étant enlevé, on laissait tomber le bélier. Au moment du choc, je faisais marcher l'aiguille d'un compteur à secondes; j'enlevais la pièce de plomb à l'aide des ficelles que je tenais à l'avance; je la suspendais comme l'indique la figure; j'y versais de l'eau à 0°, de manière à remplir la cavité où se trouvait logé de nouveau le thermomètre, que j'agitais doucement. Au bout de 4 minutes, à partir du moment du choc, on notait la température indiquée par le thermomètre; on laissait encore passer 4 minutes, puis on notait l'abaissement qui avait lieu par le refroidissement. Un thermomètre suspendu librement dans la chambre indiquait la température de l'air ambiant.

Je ne cite qu'un exemple pour indiquer la méthode des calculs.

Hauteur de chute du bélier $H = 1^m,166$.

Hauteur à laquelle il s'élève après le choc $h = 0^m,087$.

Hauteur à laquelle s'élève l'enclume après le choc $h' = 0^m,103$.

Poids du plomb $2^k,948$.

Température avant le choc		$\theta = 7°,873$.
—	4 minutes après le choc	$\theta' = 12°,1$.
—	8 minutes après le choc	$\theta'' = 11°,75$.
—	de l'air ambiant	$\alpha = 8°,8$.

Poids d'eau à 0° versée dans le plomb après le choc $\pi = 0^k,0185$.

Avec ces éléments il est facile de trouver la valeur de Σ.

On a tout d'abord pour le travail consommé pour l'écrasement du plomb :

$$F = 1,166.350 - 0^m,103\,(941^k + 2^k,95) - 0,087.350 = 280^D,42.$$

Quelle était la température produite par le choc?

Soit R la vitesse de refroidissement du plomb par unité de temps et pour 1° de différence entre sa température et celle de l'air. On a sensiblement ici :

$$-R\,dt\,(\theta-\alpha)=d\theta$$

dt étant l'élément du temps, θ la température du plomb et α celle de l'air. Au bout d'un temps T, on a :

$$RT=\log.\left(\frac{\theta-\alpha}{\theta'-\alpha}\right)$$

Si, à partir de T, on compte un autre intervalle T', on a aussi :

$$RT'=\log.\left(\frac{\theta'-\alpha}{\theta''-\alpha}\right)$$

Dans notre expérience nous avons : $T=4^{min}$ et $T'=(8-4)$ ou aussi 4^{min}. Il en résulte :

$$\log.\left(\frac{\theta-\alpha}{\theta'-\alpha}\right)=\log.\left(\frac{\theta'-\alpha}{\theta''-\alpha}\right) \text{ d'où } \theta=\alpha+\frac{(\theta'-\alpha)^2}{\theta''-\alpha}$$

En posant donc $\alpha=8^o,8$, $\theta'=12^o,1$ et $\theta''=11^o,75$, nous avons :

$$\theta=8,8+\frac{(12,1-8,8)^2}{11,75-8,8}=12^o,49.$$

La capacité calorifique du plomb étant 0,03145 et le poids $\pi=0^k,0185$ d'eau à 0° versé dans le plomb gagnant 12°,49, on a pour la chaleur totale produite par le choc dans le plomb :

$$q=0,03145.2^k,948\,(12,49-7,87)+12,49.0,0185=0^{cal},65955.$$

Divisant F par q, nous avons :

$$\frac{F}{q}=\Sigma=\frac{280,42}{0,65555}=425^D,2.$$

La moyenne de six expériences, dont le plus grand écart ne s'élevait pas à 5^D, est de :

$$\Sigma=425^D.$$

J'ajoute quelques remarques qui intéresseront le lecteur et qui ont une grande importance :

1°. La capacité de 0,03145, que j'ai adoptée pour le plomb, a été

constatée sur le métal récemment fondu, ou écrasé par le choc. En d'autres termes, mes moyens d'observation ne m'ont donné aucune différence entre le plomb fondu et le plomb écrasé.

2°. Le choc du bélier ne produisait qu'un son mat et très faible. Lorsqu'on n'interposait pas de plomb entre l'enclume et le bélier, le son était au contraire très fort, et la force vive restant après le choc dans les deux masses ne différait guère que de $\frac{1}{6}$ en moins de celle que donnait le calcul pour les corps élastiques. Je pense donc que les pertes de travail par suite de vibrations, etc., pouvaient être regardées comme négligeables, et qu'ainsi tout le travail donné par le calcul a été employé à l'écrasement.

3°. Si dans l'expérience citée il n'avait existé aucun effet d'élasticité, les deux masses auraient dû remonter à la même hauteur, 0m085.

En effet la vitesse du bélier étant :

$$v = \sqrt{2\,gh} = \sqrt{19{,}6176.\ 1^{m}.\ 166} = 4^{m''}{,}7826,$$

on a pour le cas des corps mous :

$$V = \frac{350^{k}.4^{m''},7826}{944 + 350} = 1^{m''},2736$$

comme vitesse commune, ce qui répond à une hauteur :

$$\frac{(1^{m''},2936)^{2}}{19^{m''},6176} = 0^{m},085$$

au lieu de :

$$\frac{944.0{,}103 + 350.0{,}087}{944 + 350} = 0^{m},0986$$

qui est la hauteur moyenne à laquelle remontaient les deux mobiles après le choc. L'élasticité de l'ensemble des pièces a donc donné :

$$0{,}0986 - 0{,}085 = 0^{m},\ 0146.$$

4°. Des expériences préparatoires m'ont démontré qu'un bloc de plomb de 8k, chauffé à 100° et plongé dans l'eau à 0°, ne met pas 2min à perdre toute sa chaleur en excès, lorsqu'on agite l'eau.

La conductibilité du métal est donc suffisante pour qu'on puisse admettre que le thermomètre placé au centre de nos pièces de plomb indiquait la température réelle de la masse entière.

5°. Les blocs de plomb nos 1, 2, 3, 4 ont été écrasés très régulièrement, de manière à prendre les formes indiquées par les figures. Les nos 5 et 6 au contraire ont été comme tordus sur eux-mêmes en pas de vis. Une expérience a manqué par cette raison : la pièce était tellement tordue que le thermomètre ne pouvait plus être introduit dans la cavité.

Les considérations qu'on vient de lire tendent à prouver, tout au moins, la grande approximation du nombre 425° que les expériences sur l'écrasement du plomb donnent pour la valeur de l'équivalent.

4e Série. — Expansion des gaz.

Si nous désignons par P, Δ et V la pression, la densité et le volume d'un gaz permanent à une température quelconque donnée, par p et δ la pression et la densité lorsque le volume devient v, sans que le gaz ne reçoive ou ne perde de chaleur par son contact avec les corps environnants, ces six quantités sont liées entre elles par la loi :

$$p = \mathrm{P}\left(\frac{\mathrm{V}}{v}\right)^{\gamma} \qquad p = \mathrm{P}\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^{\gamma}$$

L'exposant γ n'est autre chose que le rapport $\frac{C_1}{C_0}$ de la capacité à volume constant à la capacité à pression constante.

Laplace dans la Mécanique céleste, et Poisson dans son Traité de Mécanique (Chap. VI, tom. II) arrivent à cette expression, en partant de ce principe : « que la somme de chaleur contenue dans un corps « est invariable, pourvu que le corps ne reçoive ni ne perde rien du « dehors », et en admettant que les deux capacités C_1 et C_0 sont des fonctions de la pression et de la densité.

Chose très remarquable, la théorie moderne est arrivée à la même expression, en partant d'un point de vue diamétralement opposé, et en admettant :

1°. Que la quantité de chaleur interne est une variable, et que les modifications qu'elle subit sont directement proportionnelles au travail externe positif ou négatif que rend le corps (supposé tou-

jours ne rien recevoir ni ne rien perdre par contact ou par rayonnement).

2°. Que la capacité calorifique, au cas particulier des gaz, est une constante. (Nous verrons que cette supposition n'est pas rigoureusement exacte.)

Ces deux propositions sont aujourd'hui pleinement légitimées par l'expérience, la première dans toute sa généralité, la seconde à peu près, et dans les limites où nous pouvons opérer sur les gaz.

Je n'ai pas à développer ici les démonstrations analytiques qui mènent à nos deux équations : le lecteur les trouvera dans le chapitre consacré à l'étude des gaz.

Lorsqu'un gaz reçoit de la chaleur dans un vase inextensible, il est évident qu'il ne se produit aucun travail externe : *il ne peut donc y avoir en ce cas aucune chaleur consommée.* De plus, comme le gaz n'éprouve aucune modification d'état, aucun changement quelconque de densité, ni d'écartement général de parties, il est évident qu'il ne peut y avoir non plus de chaleur *consommée intérieurement :* le calorique ajouté sert ici intégralement à augmenter, d'une part, la température du corps, et d'autre part la tendance à l'expansion, la pression en un mot ; quelque hypothèse qu'on fasse d'ailleurs sur la nature du calorique : qu'on le regarde (avec Clausius) comme un mouvement vibratoire des particules mêmes des corps, ou (avec Redtenbacher) comme un mouvement des molécules de l'éther, ou, selon les idées que j'exposerai dans un autre volume, comme une FORCE proprement dite.

Toute la chaleur ajoutée reste disponible, comme *image* d'un *travail potentiel externe* possible, mais non encore exécuté.

Il n'en est plus du tout ainsi lorsqu'on maintient constante la pression du gaz, et qu'on lui permet par suite d'augmenter de volume en s'échauffant. Il faut alors, outre la quantité de chaleur nécessaire pour modifier la température du corps, une autre portion correspondant au travail externe exécuté non potentiellement, *mais effectivement.* Rien n'est plus facile à évaluer que cette quantité.

L'expérience prouve que, dans les limites où nous pouvons opérer, les gaz se dilatent uniformément d'une quantité α par degré centigrade à partir de 0°

Pour l'air on a : $\alpha = 0{,}003665$.

Soit p la pression d'un gaz en kilogrammes par mètre carré ; soit V le volume sur lequel on opère ; soient i la température initiale et t la température finale à laquelle on l'échauffe.

Le volume du gaz, en passant de i à t, deviendra :

$$v = V \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha i}$$

L'accroissement sera donc :

$$v = \frac{\alpha V (t - i)}{1 + \alpha i}$$

Le travail exécuté n'étant autre chose que le produit de la pression p par l'accroissement $v - V$, on aura :

$$\varphi = \frac{\alpha V p (t - i)}{1 + \alpha i}$$

La quantité de chaleur consommée pour ce travail sera donc :

$$q = \frac{\alpha V p . (t - i)}{\Sigma (1 + \alpha i)}$$

Σ étant l'équivalent mécanique de la chaleur. Soient C_0 la capacité du gaz à volume constant, δ sa densité à 0° et à p. Le poids du volume V à i sera :

$$\frac{V \delta}{1 + \alpha i} = \pi$$

La quantité de chaleur nécessaire pour l'échauffer à volume constant de i à t sera, en toute hypothèse :

$$\frac{V \delta C_0}{1 + \alpha i} (t - \iota) = q'$$

La quantité de chaleur nécessaire pour porter le gaz de i à t, lorsqu'on lui permet de fournir du travail en dehors, est donc :

$$\frac{V \delta C_0}{1 + \alpha i} (t - i) + \frac{\alpha p V (t - i)}{1 + \alpha i} = q''$$

Si nous désignons par C_1 ce qu'on nomme capacité à pression constante, il est clair qu'on aura aussi :

$$\frac{V \delta (t-i)}{1+\alpha i} C_1 = q''$$

d'où :

$$\frac{V \delta (t-i) C_1}{1+\alpha i} = \frac{V \delta C_o (t-i)}{1+\alpha i} + \frac{C_1 p V (t-i)}{\Sigma (1-\alpha i)}$$

ou simplement :

$$C_1 = C_o + \frac{\alpha p}{\Sigma \delta}$$

Mais, à une même température, la densité est sensiblement proportionnelle à la pression. On a donc :

$$p : \delta :: P : \Delta :: 10333 : 12932$$

d'où :

$$\frac{p}{\delta} = \frac{P}{\Delta} = \frac{10333}{1{,}2932}$$

10333^k étant la pression par mètre carré de l'air à 1^m, et 1,2932 étant le poids du mètre cube.

On a donc définitivement :

$$C_1 = C_o + \frac{0{,}003665 . 10333}{\Sigma \; 1{,}2932} = C_o + \frac{29{,}2851}{\Sigma}$$

Cette expression, complètement indépendante de la température et de la pression du gaz (de l'air), nous montre que si C est constant, C_1 l'est aussi, et que le rapport :

$$\gamma = \frac{C_1}{C_o} = \frac{29{,}285 : \Sigma + C_o}{C_o}$$

est lui-même une constante.

C'est ce que Laplace avait déjà admis, et c'est ce qui nous explique comment deux théories aussi différentes ont dû conduire au même résultat.

De fait C_o ne peut être déterminé directement ; mais C_1 l'a été avec beaucoup de soin par M. Regnault, et trouvé sensiblement constant, et égal à 0,2377 pour l'air. (Je dis *sensiblement*, on verra en effet

que la constance de C et de C_1 ne saurait être considérée comme absolue).

On a donc :

$$C_1 = 0{,}2377 - \frac{29{,}2851}{\Sigma}$$

et par conséquent :

$$\gamma = \frac{0{,}2377}{0{,}2377 - \frac{29{,}2851}{\Sigma}}$$

Ou réciproquement :

$$\Sigma = \frac{29{,}2851}{0{,}2377 - \frac{0{,}1377}{\gamma}}$$

D'où il suit que toute méthode expérimentale qui fera connaître γ permettra de déterminer Σ, ou l'Équivalent mécanique de la chaleur.

Je citerai ici, en tout premier lieu, celle que l'on tire de la formule de la vitesse du son :

$$v = \sqrt{g \frac{m\,h}{\Delta} \gamma (1 + \alpha\theta)} \qquad \text{d'où } \gamma = \frac{v^2}{g \frac{m}{\Delta} h (1 + \alpha\theta)}$$

En écrivant dans cette formule les valeurs convenables, ou plutôt les valeurs expérimentales les plus dignes de confiance,

$v = 340^{m''},89$

$\alpha = 0{,}003665$ $h = 0^m,76$

et puis

$m = 13{,}596$ $\theta = 15^\circ,9$

$\Delta = 0{,}0012932$

On trouve $\gamma = 1{,}4132$ d'où : $\Sigma = 423^D$

Le but que je me suis proposé ici était, non d'arriver à une valeur exacte de l'équivalent (on va voir que la méthode ne s'y prêtait pas) mais seulement de fixer une limite supérieure que ce rapport peut atteindre, et c'est en ce sens seulement que les essais que je vais citer peuvent avoir quelque utilité.

Supposons que de l'air sec, comprimé dans un réservoir résistant,

s'en échappe peu à peu en partie, de manière à ce que celui qui reste passe d'une pression à une autre moindre. Nous pourrons employer de différentes manières l'air qui s'échappe.

1°. Nous pourrons le faire entrer dans un cylindre muni d'un piston dont la résistance soit constamment égale à celle de la pression du gaz dans le cylindre et dans le réservoir. Ce piston nous fournira ainsi du travail.

2°. Au lieu de supposer ce piston chargé de manière à être toujours en équilibre avec la pression du réservoir, nous pouvons lui donner une charge constante répondant à la pression finale où nous voulons faire descendre le gaz.

Il y aura encore du travail rendu, mais évidemment moins que précédemment.

3°. Nous pouvons laisser l'air se précipiter dans le vide; alors nous ne recueillerons aucun travail.

Mais, dans ces trois cas différents, les conditions de l'air qui reste dans le réservoir sont les mêmes à chaque instant de l'écoulement. C'est la force élastique du gaz qui le fait sortir du réservoir, et, quel que soit l'usage qu'on en fasse au dehors, le travail intérieur est le même. Si l'air, pendant la détente, ne reçoit point de chaleur des parois, le travail s'exécutera aux dépens de la chaleur propre du gaz, et la perte en calorique, rapportée à l'unité de poids, sera la même dans les trois cas et dans tous les cas possibles.

La loi d'expansion $p = \mathrm{P}\left(\frac{\mathrm{V}}{v}\right)^{\gamma} = \mathrm{P}\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^{\gamma}$ s'appliquera ici.

En réalité, il est impossible que pendant son expansion l'air (ou tout autre gaz) ne reçoive pas de chaleur des parois : cependant si le changement de pression se fait assez vite, la chaleur reçue sera très petite et pourra presque être négligée. On aura donc ici un moyen de déterminer très approximativement la valeur de γ.

Ce genre d'expériences, on le sait, a été fait il y a longtemps, et bien avant qu'on s'occupât de la théorie mécanique, par Clément Désorme, dans le but de déterminer les rapports des capacités à

volume constant et à pression constante. On a critiqué cette méthode précisément à cause du réchauffement que subit le gaz pendant son expansion même, et, rigoureusement parlant, la critique est juste. Cependant nous allons voir que, bien conduite, l'expérience peut donner des résultats très réguliers, et par suite utiles.

L'appareil dont je me suis servi consistait en un réservoir cylindrique, résistant, en cuivre, de 10^l de capacité. Un manomètre ouvert à l'air, et à acide sulfurique monohydraté, indiquait à $0^m,0005$ près l'excédant de la pression interne sur celle de l'air externe. A la partie supérieure du réservoir se trouvait une tubulure verticale de $0^m,03$ de diamètre, munie d'un bord parfaitement poli et dressé. Une soupape portée par un levier à charnière permettait de fermer hermétiquement cette tubulure, ou de l'ouvrir largement béante. La course ascendante du levier était limitée par un arrêt. Tout l'ensemble de l'appareil était d'ailleurs solidement fixé dans un cadre en bois à la poutre verticale d'un bâtiment. Le réservoir était placé dans de l'eau tenue à telle ou telle température voulue. L'air, qu'on foulait à l'aide d'une pompe dans le réservoir, passait par la cuvette même du manomètre et se desséchait ainsi complétement. Voici comment je conduisais l'expérience.

L'air intérieur ayant été comprimé à une pression voulue, j'attendais que le manomètre restât parfaitement immobile. On notait la hauteur du baromètre, et du thermomètre de la cuve d'eau. Soulevant alors d'une main le poids qui pressait le levier de la soupape, j'appuyais de l'autre main sur ce levier, puis je soulevais et j'abaissais vivement celui-ci, en ayant soin de le faire battre chaque fois contre l'arrêt supérieur. Je remettais le poids en place, et j'attendais que la colonne d'acide fût redevenue immobile.

Avec les données que fournit cette expérience il est aisé de déterminer γ.

Soient en effet B la pression barométrique traduite en colonne d'acide sulfurique, h la hauteur initiale du manomètre lorsque l'air a été comprimé, h_1 la hauteur où il revient lorsqu'après la détente l'équilibre des températures s'est rétabli.

On a :

$$B = \left(B + h\right) \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^{\gamma}$$

δ étant la densité de l'air à la pression $(B + h)$ et Δ celle qu'il reprend à B après l'expansion brusque. Lorsque l'équilibre des températures est rétabli, on a évidemment :

$$(B + h) : (B + h_1) :: \delta : \Delta$$

d'où :

$$\frac{\Delta}{\delta} = \left(\frac{B + h_1}{B + h}\right)$$

et par suite:

$$\log. \frac{B}{B + h} = \gamma \log. \left(\frac{B + h_1}{B + h}\right)$$

d'où :

$$\gamma = \log. \left(\frac{B}{B + h}\right) : \log. \left(\frac{B + h_1}{B + h}\right)$$

Une quarantaine d'expériences, faites très régulièrement et corrigées convenablement, m'ont donné, pour le rapport γ :

$$\frac{C_1}{C_0} = \gamma = 1{,}3845$$

d'où l'on tire :

$$\Sigma = 441^{D},6.$$

Quelques remarques importantes se présentent ici :

1°. Ainsi que le dit la théorie, la valeur de γ est indépendante de la température, du moins dans les limites de 0° à 60°.

En opérant dans l'eau à 0° ou dans de l'eau chaude, la moyenne obtenue était la même.

2°. Il est facile de démontrer que ce nombre pèche nécessairement en trop.

En effet, à un point de vue expérimental, la seule cause qui pourrait le faire pécher en moins serait la fermeture trop rapide de la soupape, qui ne permettrait pas à l'air de tomber de $(B + h)$ à B dans le réservoir.

En supposant juste la loi d'écoulement des gaz :

$$v = \sqrt{2g \frac{(B+h) - B}{\delta}}$$

δ étant la densité qui répond à $B + h$, on aurait ici :

$$v = \sqrt{2\,g\,B\left(\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^{\gamma} - 1\right) : \delta}$$

La diminution du poids $W\,\delta$ de l'air contenu à chaque instant dans le flacon pendant l'écoulement serait :

$$-W\,d\,\delta = S\,d\,t\sqrt{2\,g\,B\left(\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^{\gamma} - 1\right) : \delta}$$

W étant le volume constant du réservoir, S la section de l'orifice d'écoulement, et dt l'élément du temps répondant à $d\delta$.

En intégrant par approximation entre les limites de densités répondant à $B = 1^{at}$ et $(B+h) = 1^{at},6$ (limites qui n'ont jamais été atteintes dans mes essais), posant $W = 0^{m3},01$ et $S = 0^{m2},0007$, on trouve que la pression tombe de $1^{at},6$ à 1^{at} en moins de $\frac{1}{50}$ de seconde; il faudrait donc ouvrir et fermer la soupape en moins de temps, pour que l'air n'eût pas le temps de s'échapper : ce qui est évidemment impossible.

L'expérience est toujours faussée en plus pour la valeur de Σ qu'on en déduit, parce que l'air s'échauffe dans le réservoir pendant l'écoulement même. Cependant l'erreur due à cette cause est moindre qu'on n'aurait pu le croire. En effet, la valeur de γ ne variait pas très sensiblement selon le plus ou moins de pression initiale de l'air; ainsi pour une chute de pression de $1^{at},5$ à 1^{at}, ou seulement de $1^{at},1$ à 1^{at}, cette valeur était sensiblement la même. Or il est évident que le refroidissement interne et la durée de l'écoulement sont d'autant plus grands que $(B+h)$ est plus grand par rapport à B. Si l'erreur commise dans l'évaluation de Σ ne croissait pas avec $(B+h)$, c'est parce que pendant la très petite durée de l'ouverture de la soupape (que j'estime à $\left(\frac{1}{10}\right)$ de seconde), la chaleur des parois du réservoir n'avait pas le temps d'agir d'une manière trop défavo-

rable. C'est ce qui explique pourquoi cette valeur trop grande de l'équivalent s'éloigne en définitive peu de la valeur probablement correcte de 432^{D}.

Ces expériences sur la détente des gaz ont été faites avec un talent et une exactitude remarquables par M. Cazin, professeur au lycée de Versailles (voyez la thèse de l'auteur, Août 1862). L'habile physicien a su mesurer la durée de l'écoulement et en tenir compte dans ses calculs. En somme, les résultats finaux de M. Cazin, quant à l'air, sont à peu près les mêmes que les miens. L'auteur conclut toutefois que l'on n'a pas rigoureusement :

$$p = \mathrm{P}\left(\frac{\mathrm{V}}{v}\right)^{(\gamma = \text{const.})}$$

Et effectivement γ ne peut être constant si C_0 est une fonction de la pression ou du volume (autre que celle qui était admise par Laplace). L'exactitude du procédé de M. Cazin peut fort bien avoir mis à nu la très faible variabilité de C_0 pour l'air, et par suite la variabilité de γ.

TABLEAU PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE DE BERLIN.

MÉTHODE DE DÉTERMINATION et DONNÉES EXPÉRIMENTALES.	OBSERVATEURS.	DATE.	Σ Équivalent mécanique.
I. Par le calcul.			
A. D'après la différence des capacités calorifiques des gaz.			
1° Air atmosphérique (Mayer).......	....	1842	365^{D}
2° — (Holtzmann)....	....	1845	374^{D}
3° — (Clausius).....	....	1850	370^{D}
Ces déterminations reposent sur la valeur $C_1 = 0{,}2669$ donnée par Delaroche et Bérard pour la capacité calorifique de l'air, et sur le rapport 1,421 indiqué par Dulong. Dans les calculs suivants on a pris pour poids d'un mètre cube d'air à 0° et $0^{\mathrm{m}},76$ la valeur $1^{\mathrm{kil}},293$ donnée par M. Regnault.			

MÉTHODE DE DÉTERMINATION et DONNÉES EXPÉRIMENTALES.	OBSERVATEURS.	DATE.	Σ Équivalent mécanique.
4° Air atmosphérique.			
$d = 1,0000$; $\alpha = 0,003665$; $C_1 = 0,2377$	Regnault.		
$\gamma = 1,348$	Clément Désorme.	....	480,1
$\gamma = 1,375$	Gay-Lussac et Welter.	....	452,6
$\gamma = 1,4172$	Dulong.	....	419
$\gamma = 1,4078$	Moll et Van-Beek.	....	426
5° Oxigène.			
$d = 1,1056$; $\alpha = 0,00367$; $C_1 = 0,2412$	Regnault.		
$\gamma = 1,4158$	Dulong.	....	414,3
$\gamma = 1,3998$	Van Rees.	....	425,7
6° Azote.			
$d = 0,9713$; $\alpha = 0,00367$; $C_1 = 0,237$	Regnault.		
$\gamma = 1,428$	Van Rees.	....	431,3
7° Hydrogène.			
$d = 0,0692$; $\alpha = 0,03661$; $C_1 = 0,2356$	Regnault.		
$\gamma = 1,4127$	Dulong.	....	425,3
8° Oxide carbonique.			
$d = 0,9674$; $\alpha = 0,003669$; $C_1 = 0,2399$	Regnault.		
$\gamma = 1,4142$	Dulong.	....	417
$\gamma = 1,4092$	Masson.	....	420,7
9° Acide carbonique.			
$d = 1,529$; $\alpha = 0,00371$; $C_1 = 0,3308$	Regnault.		
$\gamma = 1,3382$	Dulong.	....	354,6
$\gamma = 1,2867$	Masson.	....	402,3
10° Protoxide d'azote.			
$d = 1,5250$; $\alpha = 0,003719$; $C_1 = 0,3413$	Regnault.		
$\gamma = 1,3366$	Dulong.	....	345,6
$\gamma = 1,2795$	Masson.	....	399
11° Acide sulfureux.			
$d = 2,247$; $\alpha = 0,003903$; $C_1 = 0,3489$	Regnault.		
$\gamma = 1,2522$	Masson.	....	423,8
Nous passons les autres gaz donnés par Bosscha parce que leur coefficient de dilatation n'a pas été déterminé directement.			
B. *D'après la théorie des vapeurs.*			
12° Vapeur d'eau.			
Clausius, à l'aide du principe de Carnot.	....	1850	421
Reech, d'après le principe de Carnot....	....	1858	434,9
Séguin, sans indication de méthode.....	....	....	449

MÉTHODE DE DÉTERMINATION et DONNÉES EXPÉRIMENTALES.	OBSERVATEURS.	DATE.	Σ Équivalent mécanique.
C. *D'après la dilatation et l'élasticité des corps solides.*			
13° Kupffer, la dilatation et l'élasticité des métaux..........	....	1852	404
II. D'après l'observation directe.			
1° Compression de l'air............	Joule.	1845	443,8
2° Expansion de l'air..............	Id.	1845	437,8
3° Frottement de l'eau dans des tuyaux étroits	Id.	1843	422,4
4° Frottement de l'eau par une roue à palette			
Premières expériences...............	Id.	1845	488,3
Autres expériences..................	Id.	1847	428,9
Dernières expériences très soigneusement exécutées........................	Id.	1850	423,9
5° Frottement d'une roue à palettes dans le mercure	Id.	—	424,7
6° Frottement d'une plaque de fer dans le mercure......................	Id.	—	426,2
7° Frottement médiat des métaux....	Hirn.		
Valeur moyenne de la première série d'expériences......................	Id.	1857	371,6
Nouvelles expériences..............	Id.	1858	400 et 450
8° Forage des métaux..............	Id.	—	425
9° Détermination de la chaleur due au frottement à l'aide du calorimètre à mercure........................	Favre.	1858	413,2
10° Expériences sur la machine à vapeur...........................	Hirn.	1857	413
11° Echauffement par le courant magnéto-électrique.................	Joule.	1843	462,5
12° Diminution de la production de chaleur dans le circuit électrique, lorsque le courant produit du travail....	Id.	—	442,2
13° Idem........................	Favre.	1857	443
14° Chaleur due aux courants électriques; équivalent électro-chimique de l'eau=0,009376. Résistance absolue.	Weber.	1857	432,1
Développement de chaleur par l'action du zinc sur le sulfate de cuivre..........	Favre et Silbermann.	1857	432,1

MÉTHODE DE DÉTERMINATION et DONNÉES EXPÉRIMENTALES.	OBSERVATEURS.	DATE.	Σ Équivalent mécanique.
Mesure de la force électro-motrice de la pile de Daniel, d'après la mesure absolue = 10258.10_7	Bosscha.	1857	432,1
15° Chaleur développée dans la pile de Daniel	Joule.	....	419,5
Force électro-motrice de la pile de Daniel.	Bosscha.	1857	419,5
16° Mesure de la résistance absolue..	Weber.		
Chaleur développée par l'unité absolue d'un courant électrique dans un circuit dont la résistance est 1	Quintus Icilius.	1857	399,7
A ces valeurs données par la Société de physique de Berlin, je joins celles que j'ai trouvées dans le cours des deux années 1860 *et* 1861.			
1° Frottement de divers liquides dans l'appareil dynamométrique décrit page 55. Cet appareil consommait entre 300 et 350^{k}· de travail par seconde.			
Huile de navette, huile de baleine, huile de cachalot, huile de schiste, benzine, eau.	....	....	420 à 432
Ecoulement de l'eau sous de très fortes pressions par un tube mince.........	....	....	432
2° Ecrasement du plomb...........	....	....	425
3° Nombreuses expériences sur la machine à vapeur...................	....	....	420 à 432
4° Valeur calculée d'après les volumes de la vapeur d'eau surchauffée.......	....	....	432
5° D'après l'expansion de l'air dans le thermo-manomètre décrit page 68.			
Valeur maxima impossible..........	....	....	440

En faisant la révision des différentes expériences que j'ai faites pour déterminer la valeur de l'Équivalent, et en éliminant celles qui me paraissent certainement fautives, soit parce que les conditions fondamentales exigées par la théorie n'ont pas été remplies, soit parce que les difficultés de l'expérimentation étaient trop grandes

pour autoriser une conclusion certaine, je m'arrête à quatre nombres qui présentent le plus de garanties d'approximation :

1°. $\Sigma = 424{,}5$ Écrasement du plomb ;
2°. $\Sigma = 432$ Frottement de l'eau ;
3°. $\Sigma = 433$ Écoulement de l'eau ;
4°. $\Sigma = 425$ Forage du fer.

Les nos 1 et 4, comme on voit, sont presque semblables à la valeur que l'on tire de la formule de la vitesse du son. Ce dernier accord pourrait nous porter à adopter plutôt comme vrai le chiffre $424^{\text{D}}\ 5$ que les nombres 432^{D}, ou 433^{D}. Si cependant on remarque combien, dans la formule du son, il entre d'éléments divers dont la valeur numérique dépend aussi d'expériences fort difficiles, on attachera moins d'importance à cette concordance. S'il m'était permis ici de m'appuyer sur les soins tout particuliers que j'ai apportés à l'expérience sur le frottement de l'eau, et sur la concordance rigoureuse (0^{D}, 5 près) de six expériences, faites pourtant dans des conditions de vitesse, de température, etc., très différentes, je conclurais que c'est le nombre 432 qui est le plus correct. Sur le tableau qui précède, nous trouvons d'ailleurs le même nombre obtenu au moyen de procédés très différents, par M. Favre. Cependant comme c'est la valeur 425^{D} qui a été adoptée par la plupart des auteurs qui ont écrit sur la théorie mécanique de la chaleur, et comme ce chiffre diffère peu du précédent, c'est aussi celui dont je ferai usage dans tous les calculs numériques de cet ouvrage.

De tout l'ensemble des raisonnements et des nombreuses observations citées dans cette première partie découle une confirmation aussi satisfaisante et aussi radicale que possible de la première proposition de la théorie mécanique de la chaleur, posée en tête de ce chapitre.

Occupons nous maintenant de la seconde proposition qui est en elle-même aussi de la plus haute importance.

LIVRE DEUXIÈME.

CHAPITRE I.

CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

Dans tout l'ensemble de l'exposition qui précède, je me suis servi d'un bon nombre de termes usuels en physique, sans les définir, et en leur laissant l'acception qu'ils ont depuis longtemps. La théorie mécanique a apporté de telles modifications dans l'interprétation commune des phénomènes que plusieurs des expressions consacrées ont perdu entièrement leur valeur propre et doivent être ou rejetées ou du moins modifiées considérablement. Avant d'aller plus loin, il est donc indispensable pour nous de préciser les termes que nous aurons à employer à chaque instant.

§ I.

Définition de la température et de la capacité calorifique des corps.

Indépendamment de toute hypothèse sur sa nature, le calorique se manifeste à nous comme une FORCE, toujours répulsive, variable en intensité, cherchant à s'équilibrer partout, faisant continuellement dans les corps équilibre aux forces internes ou externes qui tendent à diminuer leur volume, et déterminant ainsi à chaque instant le *volume apparent* qu'ils occupent.

Ce que nous appelons la *température* des corps, n'est autre chose que l'*intensité* actuelle de la FORCE CALORIQUE.

Si les parties constituantes des corps n'étaient soumises à l'action d'aucune force interne, cette intensité se traduirait exclusivement

par une pression externe qui nous en donnerait la mesure relative exacte. Nous verrons bientôt quels sont les corps qui s'approchent le plus de ces conditions et quel est le point de départ unique de tout thermomètre parfait.

Lorsqu'un corps est mis en rapport avec une source de chaleur, lorsque, d'une manière quelconque, il reçoit de la chaleur, il s'échauffe, c'est-à-dire que sa température s'élève. Mais il s'en faut bien que toute la chaleur qu'il reçoit ainsi serve à l'échauffer : cette chaleur en général est employée de trois manières différentes, et c'est tout d'abord ce qu'il importe de bien préciser.

1°. Tout corps est, ou peut être, soumis à une pression externe qui tend à diminuer son volume apparent et à laquelle une partie de la FORCE CALORIQUE fait équilibre.

Si pendant que le corps s'échauffe cette pression reste constante ou du moins ne s'accroît pas selon une progression convenable, le corps se dilate, son volume augmente. Le calorique surmonte donc alors cette pression, donne lieu à un travail externe, et une portion proportionnelle de chaleur sensible disparaît.

Désignant par p la valeur de la pression externe en kilogrammes par mètre carré par exemple, par dv l'accroissement élémentaire du volume, et par A l'équivalent calorifique du travail (ou $\frac{1}{425}$ = 0,002353), on a :

$$df = pdv$$

pour l'expression du travail élémentaire ainsi produit, et :

$$dq = \mathrm{A}pdv$$

pour la quantité élémentaire de chaleur que coûte ce travail.

2°. Les parties matérielles d'un corps quelconque sont retenues et rendues dépendantes par des forces internes plus ou moins intenses (pesanteur, cohésion, affinité chimique, etc.), auxquelles aussi, disons-nous, le calorique fait équilibre. Lorsque le corps, en s'échauffant, peut se dilater, le calorique surmonte ces forces et donne lieu à un travail interne ; mais lors même que le corps en s'échauffant ne peut augmenter de volume parce qu'on lui oppose une pression

externe croissante, il peut encore s'y opérer des déplacements relatifs de parties, et il s'y exécute un travail interne.

Nous avons dit que tout travail externe coûte une quantité de chaleur proportionnelle. Mais un travail externe ne diffère absolument d'un travail interne qu'en ce qu'il se manifeste à nous, et peut être directement mesuré : le travail interne coûte donc aussi une quantité de chaleur proportionnelle, et si nous désignons par $d\lambda$ la totalité élémentaire de ce travail, il fera disparaître comme chaleur une quantité élémentaire :

$$dq' = A\, d\lambda$$

3°. Enfin, lorsque le travail interne et externe produit ne coûte pas *toute* la chaleur fournie au corps, l'excédant sert à échauffer celui-ci, à en élever la température, à y élever l'intensité, l'énergie actuelle de la FORCE CALORIQUE. C'est cette chaleur libre qui fait alors sans cesse équilibre aux forces actuellement agissant sur les parties matérielles du corps, qui fait que celui-ci reste ce qu'il est, comme volume apparent.

Il résulte immédiatement de ces considérations si simples que la *température absolue*, celle qui serait mesurée à partir du point où toute chaleur aurait disparu dans un corps, est directement proportionnelle à la quantité de chaleur actuellement présente ; et comme la capacité réelle d'un corps n'est autre chose que la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter d'une unité thermométrique la température de l'unité de poids, il est clair aussi que *la capacité réelle est une constante pour chaque corps*. Ce qu'on a appelé jusqu'ici, et fort improprement, la capacité calorifique des corps, est nécessairement une *variable*, puisque la chaleur ajoutée aux corps dans les expériences faites pour la déterminer n'est pas uniquement employée à modifier la température. Je reviendrai plusieurs fois encore sur cette question si importante. Je désignerai désormais sous le nom de *capacité absolue*, et par la lettre K, la capacité réelle des corps.

§ II.

Quantité de chaleur restituée par un corps qu'on refroidit.
Le terme de calorique latent doit être rejeté.

D'après ce qui précède, on voit que pour échauffer l'unité de poids d'un corps quelconque de T_0 à T_1, il faut dépenser :

$$Q = K\,(T_1 - T_0) + A\int_{\Lambda_1}^{\Lambda_0} d\lambda + A\int_{p_1}^{p_0} p\,dv = K\,(T_1 - T_0) + .$$

$$A\,(\Lambda_1 - \Lambda_0) + A\int_{p_1}^{p_0} p\,dv$$

$\Lambda_1 - \Lambda_0$ étant le travail interne produit de T_0 à T_1 et $\int p\,dv$ le travail externe de p_0 à p_1

Si, après avoir échauffé un corps de T_0 à T_1, nous le refroidissons de T_1 à T_0 et s'il revient exactement à son état interne primitif : 1°. il rendra nécessairement et intégralement la partie $A\,(\Lambda_1 - \Lambda_0)$, soit au dehors, soit à lui-même, car quelles que soient les modifications qu'il ait pu éprouver, il les éprouvera en sens précisément inverse par le refroidissement, et le travail interne d'abord produit sera rigoureusement redépensé : la chaleur d'abord consommée sera donc rigoureusement restituée ; c'est là un fait capital qu'il importe de remarquer ; 2°. au contraire il nous rendra plus ou moins que $K\,(T_1 - T_0) + A\int_{p_1}^{p_0} p\,dv$, selon qu'en le refroidissant on dépensera un travail plus ou moins grand que $A\int_{p_1}^{p_0} p\,dv$.

Pour éclaircir d'un coup, et de la manière la plus frappante, tout ce qui précède, prenons de suite l'exemple le plus complet possible. Supposons un cylindre vertical fermé par le bas, dans lequel se meut sans frottement un piston dont la charge y compris le poids de l'atmosphère soit de P^k ; dans ce cylindre supposons un poids Π d'un liquide quelconque, et supposons que le piston pose d'abord sur le

liquide. Amenons de la chaleur au corps. Il va se dilater graduellement jusqu'à ce que la tension de la vapeur fasse juste équilibre à P.

Soit T_1 la température à ce moment; soit w_0 le volume initial et w_1 le volume final du liquide; A_0 le travail interne exécuté par la chaleur fournie antérieurement pour amener l'eau du zéro absolu à T_0, et A_1 le travail exécuté du zéro absolu à T_1. La chaleur qu'il aura fallu fournir sera :

$$Q_0 = K(T_1 - T_0) + A(A_1 - A_0) + AP(w_1 - w_0)$$

A mesure que nous amènerons désormais de la chaleur, le liquide bouillira *sans changer de température*, et le piston s'élèvera de plus en plus : toute la chaleur sera employée en travail externe et interne. Soient V_1 le volume final de la vapeur quand tout le liquide sera évaporé, et A_2 le travail interne total consommé depuis le zéro absolu; la quantité de chaleur fournie à partir du point d'ébullition sera :

$$Q_1 = A(A_2 - A_1) + AP(V_1 - w_1).$$

Et la quantité totale dépensée à partir de T_0 sera $Q_0 + Q_1$ ou :

$$Q = \Pi K(T_1 - T_0) + A(A_2 - A_0) + AP(V_1 - w_0).$$

Nous pourrons procéder d'une infinité de manières avec cette vapeur avant de la ramener à l'état de liquide à T_0; nous pourrons, par exemple : 1°. Soustraire du calorique sans rien changer à la disposition du piston : celui-ci redescendra alors graduellement, sous la pression constante P. Le corps nous rendra intégralement : $Q_0 + Q_1 = Q$; et nous dépenserons intégralement $P(V_1 - w_0)$; nous n'aurons recueilli aucun travail externe définitif. 2°. Fixer temporairement le piston, soustraire de la chaleur jusqu'à ce que le corps soit revenu à T_0, diminuer le poids du piston jusqu'à ce que la nouvelle charge P_1 fasse équilibre à la tension de la vapeur à T_0. Nous soustrairons d'abord $\Pi K(T_1 - T_0)$; il se condensera un poids π de vapeur qui nous rendra $\left(\frac{\pi}{\Pi} A(A_2 - A_0)\right)$; puis le poids restant de vapeur $(\Pi - \pi)$ nous rendra par la condensation :

$$q = (\Pi - \pi)\frac{A}{\Pi}(A_2 - A_0) + AP_1(V_1 - w_0)$$

Nous aurons recueilli un travail externe :

$$F = (P_0 - P_1)(V_1 - w_0)$$

et il nous manquera :

$$q = A F$$

3°. Diminuer graduellement la charge du piston jusqu'à P_1. La vapeur se détendra alors de P_0 à P_1, produira un nouveau travail externe qui aura pour expression $\int_{p_1}^{p_0} pdv$ et qui s'effectuera aux dépens de la chaleur présente $K(T_1 - T_0)\,\Pi$, puisque nous n'amenons plus de chaleur externe. La température tombera de T_1 à T_0.

Si, à partir de ce moment, nous soustrayons de la chaleur, le piston redescendra avec la charge constante P_1, exécutera un travail $P_1(V_2 - w_0)$, qui, quelle que soit la détente $\int dpv$, sera toujours et nécessairement plus petit que $P_0(V_1 - w_0) + \int_{P_1}^{P_0} pdv$

Il nous sera donc rendu :

$$q = \Pi A (\Delta_2 - \Delta_0) + A P_1 (V_2 - w_0)$$

et nous aurons gagné :

$$F = P_0(V_1 - w_0) + \int_{P_1}^{P_0} pdv + P_1(V_2 - w_0)$$

Je le répète, nous pourrions procéder d'une infinité de façons pour ramener le corps à T_0 et chacune d'elles nous ferait retirer des quantités différentes de chaleur, car chacune ferait différer le travail externe, d'abord produit, du travail externe redépensé ensuite. Deux seuls faits restent dominants : 1°. c'est qu'ainsi que je l'ai dit, la partie $A(\Delta_2 - \Delta_0)$ de chaleur relative au travail interne reparaît toujours intégralement, soit qu'elle contribue à ramener le corps à sa température primitive, ou qu'elle soit restituée au dehors. 2°. C'est que le déficit de chaleur est toujours directement proportionnel au travail externe produit définitivement, et que l'on a, en un mot, en vertu de la première proposition de la théorie mécanique de la chaleur :

$$Q_0 - Q_1 = A F$$

F étant le travail externe gagné, Q_0 la chaleur dépensée, et Q_1 la chaleur retrouvée.

Nous voyons combien est inexacte cette ancienne expression de *calorique latent*, employée pour désigner la chaleur que coûte un liquide qui s'évapore. Il n'y a rien de latent dans la vapeur; un poids de liquide ou de solide T_1 représente autant de chaleur que le même poids de vapeur à T_1, *et nous sommes libres de faire restituer plus ou moins que ce qu'elle a coûté pour se former.* Et ce que je dis ici de la chaleur latente des vapeurs peut se dire rigoureusement de celle qu'on appelle chaleur de fusion, de toute chaleur qui est employée en travail pendant la dilatation d'un corps.

§ III.

Conditions du maximum de rendement de travail externe donné par un corps qu'on échauffe et qu'on refroidit successivement.

D'après ce qui précède, il semble qu'entre le travail F obtenu et dépensé et les quantités Q_0 et Q_1 qu'on donne et qu'on retranche successivement à un corps, il ne puisse y avoir de relation déterminée. Et en thèse générale, il n'en existe effectivement pas; mais il est un cas partitulier où une telle relation existe sous la forme la plus remarquable. C'est ce cas qui doit nous occuper à présent, et c'est ce qui nous conduira à une seconde proposition de la théorie mécanique de la chaleur, tout aussi capitale que la première.

Étant données deux températures limites T_0 et T_1 entre lesquelles nous sommes astreints à procéder avec un corps quelconque, et étant donnée une quantité Q_0 de chaleur disponible, il est tout d'abord évident que le travail externe définitivement gagné sera d'autant plus grand, et que la chaleur rendue sera d'autant plus petite que nous aurons opéré de manière à ce que le moins de chaleur possible soit employée à modifier la température du corps. Cette condition est des plus simples à remplir. Reprenons l'exemple du liquide placé dans notre cylindre vertical.

Supposons que la température initiale du corps soit encore T_0, mais que le poids P_0 du piston, au lieu d'être arbitraire, fasse précisément équilibre à la tension de la vapeur du liquide. Dans ces conditions spéciales, il est clair que dès que nous amènerons de la chaleur au corps, il bouillira et soulèvera le piston sans que sa température change ; et que, par conséquent, toute la quantité de chaleur à chaque instant amenée sera employée totalement en travail interne et externe. Admettons que le piston, au lieu de reposer sur le liquide se soit tenu primitivement à la hauteur H_0 (*fig.* 5). Fournissons une quantité Q_0 de chaleur, que, pour plus de généralité, nous supposerons insuffisante pour évaporer tout le liquide ; le piston va s'élever en H_1. Soient V_0 le volume initial de la masse entière de vapeur et de liquide, et V_1 le volume final, le travail externe produit sera $P_0 (V_1 - V_0)$; soit A_0 le travail interne produit en amenant le corps de V_0 à V_1. Le travail total produit sera :

$$\Phi_0 = P (V_1 - V_0) + \text{A}_0$$

La dépense de chaleur Q_0 sera :

$$Q = A \, \Phi_0$$

Maintenant procédons de deux manières différentes :

(A) (*fig.* 5). Cessons d'ajouter de la chaleur, mais diminuons *graduellement* la charge du piston de P_0 à P_1 ; il va s'élever graduellement jusqu'en H_2, par exemple, en rendant un travail externe dont la la valeur finale sera : $\int_{P_1}^{P_0} pdv$, et qui sera représenté par la surface du quadrilataire curviligne $V_1 \, P_0 \, P_1 \, V_2$ où les ordonnées $V_1 \, P_0$ et $P_1 \, V_2$ figurent la pression, et les abcisses OV_0, OV_1, OV_2, les volumes. Soit A_1 le travail interne opéré par cette détente tant dans la vapeur que dans le liquide restant, le travail total obtenu dans cette période sera :

$$\Phi_1 = \text{A}_1 + \int_{P_1}^{P_0} pdv$$

et comme il s'effectuera aux dépens de la chaleur libre $K (T_1 - T_0)$ de la masse totale, la température tombera de T_0 à T_1, et l'on aura :

6.

$$A\,\Phi = \Pi K (T_0 - T_1)$$

Le travail total externe et interne produit est :

$$\Phi_0 + \Phi_1 = P_0 (V_1 - V_0) + A_0 + \int_{P_1}^{P_0} p\,dv + A_1$$

Sans rien changer à la charge P_1 du piston, soustrayons maintenant graduellement de la chaleur. La température restera invariable pendant cette soustraction : la vapeur se condensera sous la pression P_1, et toute la chaleur soustraite sera due au travail interne et externe à chaque instant dépensé. Laissons le piston descendre ainsi de H_2 en H_3 et le volume V_2 revenir à V_3. Le travail externe dépensé sera $P_1 (V_2 - V_3)$; le travail interne redépensé sera A_2 ; la chaleur restituée au-dehors aura pour valeur :

$$Q_1 = A\,\Phi_2 = A\,(P_1 (V_2 - V_3) + A_2)$$

A partir de ce moment cessons de soustraire de la chaleur et chargeons de plus en plus le piston, de manière à ramener la pression à sa valeur initiale P_0 ; le travail externe dépensé sera $\int_{P_0}^{P_1} p\,dv$; le travail interne sera A_3. La chaleur reproduite sera $A\left(A_3 + \int_{P_0}^{P_1} p\,dv\right)$ et si V_3 a été choisi convenablement nous aurons $T = T_0$, et par conséquent le volume final sera V_0. Le travail total gagné est :

$$\Phi_0 + \Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3 = P_0 (V_1 - V_0) - P_1 (V_2 - V_3) + \int_{P_1}^{P_0} p\,dv - \int_{P_0}^{P_1} p\,dv + A_0 + A_1 - A_2 - A_3$$

Et comme $A_0 + A_1 - A_2 - A_3 = 0$, on a pour le travail externe gagné :

$$F = P_0 (V_1 - V_0) + \int_{P_1}^{P_0} p\,dv - P_1 (V_2 - V_3) - \int_{P_0}^{P_1} p\,dv$$

Ce travail coûte :

$$A\,F = Q_0 - Q_1$$

Comme le corps est revenu à son volume, à sa pression, à sa température initiales, sans qu'aucune partie de la chaleur Q_0 d'abord

dépensée, et de la chaleur Q_1 ensuite restituée ait servi à autre chose qu'à du travail externe et interne, ce travail est un *maximum*.

(B) (*fig.* 5). Renversons notre manière d'opérer. Supposons que la charge initiale du piston ait été P_1 et que par l'évaporation d'une partie du liquide à la température constante T_1 (et non à $T_0 > T_1$), le volume ait passé de V_3 à V_2 : il aura fallu dépenser une quantité de chaleur :

$$Q_1 = A P_1 (V_2 - V_3) + A_2$$

Car le travail produit dans cette première période est évidemment égal à celui que nous avions dépensé dans la troisième de l'opération précédente : le piston se sera élevé de H_3 en H_2 sous la charge constante P_1 au lieu de descendre.

Au lieu de laisser la vapeur se détendre, comprimons la de V_2 à V_1, en chargeant *peu à peu* le piston de manière à le faire arriver à P_0 et descendre de H_2 à H_1.

Dans cette seconde période, nous dépensons un travail précisément égal à celui que nous avions gagné précédemment dans la seconde période aussi. Il aura pour expression :

$$\int_{P_0}^{P_1} p\,dv + A_1$$

Et la température de la masse totale sera T_0, car on aura :

$$A A_1 + A \int_{P_0}^{P_1} p\,dv = \text{II K} (T_0 - T_1)$$

A partir de ce moment, soustrayons de la chaleur sans changer le poids du piston : il va se condenser de la vapeur. Laissons le piston descendre de H_1 en H_0 et le volume diminuer de V_1 à V_0. Le travail dépensé dans cette troisième période sera précisément le même que celui qui avait été gagné précédemment dans la première, ou $P_0 (V_1 - V_0) + A_0$, car le piston descendra sous la charge constante P_0 de H_1 en H_0 au lieu de monter.

La quantité de chaleur soustraite sera $A P_0 (V_1 - V_0) + A A_0$ ou Q_0, c'est-à-dire égale à celle que nous avions dépensée précédemment dans la première période.

Diminuons graduellement la charge du piston de manière à ramener la pression à P_1 : le travail sera égal à celui qui a été dépensé dans la quatrième période de l'opération (A). Le volume sera redevenu V_3 et la température T_1.

Le travail total dépensé est donc :

$$-F = \left(P_1(V_2 - V_3) + \int_{P_0}^{P_1} p\,dv\right) - \left(P_0(V_1 - V_0) + \int_{P_1}^{P_0} p\,dv\right)$$

et il est un *maximum* par la même raison que le travail gagné dans l'opération (A) en était un ; on a identiquement :

$$(Q_1 - Q_0) = -A\,F$$

Ainsi que nous voyons, la différence essentielle qui existe entre les procédés A et B, c'est que dans le premier une dépense Q_0 de chaleur faite à la température T_0 nous a donné un travail positif externe F, et une reproduction de chaleur Q_1, à la température T_1 ; tandis que dans le second procédé une dépense Q_1 de chaleur nous a coûté un travail externe — F et nous a rendu une quantité de chaleur Q_0 à la température T_0.

Deux machines à vapeur construites sur ce principe de *rendement maximum*, de manière à réaliser, l'une le procédé A et l'autre le procédé B, différeraient entre elles, en ce que dans la première le condenseur serait à une température inférieure à celle de la chaudière, tandis que ce serait l'inverse dans la seconde ; et en ce que la première nous fournirait un travail F moyennant une dépense Q_0 et une régénération $Q_1 = Q_0 - AF$ au condenseur, tandis que la seconde nous coûterait un travail — F et une quantité Q_1, pour produire une régénération $(Q_1 + AF)$ dans le condenseur. La première est un *moteur thermique* parfait ; la seconde est un *thermo-générateur* parfait. La condition à remplir pour qu'un corps donne ou coûte le plus de travail possible pour une quantité Q_0 de calorique disponible peut s'énoncer d'une manière concise. *Il faut que pendant toutes les opérations auxquelles il est soumis le corps ne soit jamais*

en rapport qu'avec des sources de chaleur ou de froid à la même température que lui[1].

§ IV.

Conséquences de la supposition $(Q_0 - Q_1) = (Q'_0 > Q_0 - Q'_1)$

Qu'avec un même poids d'un même corps employé ainsi entre les deux limites T_0 et T_1 nous puissions à volonté, lorsque cette condition est remplie, obtenir F et Q_1 en dépensant Q_0, ou obtenir Q_0 en dépensant Q_1 et F, cela est évident par soi-même. Mais en sera-t-il encore ainsi, si, au lieu d'employer le même corps pour les deux opérations, nous recourons à *deux corps différents?*

Supposons d'abord qu'il n'en soit pas ainsi, et voyons les conséquences.

Désignons par Q_0 et Q_1 les quantités de chaleur dépensées et reproduites dans la première opération pour obtenir F avec un corps A; et par Q'_1 et Q'_0 les quantités dépensées et reproduites en dépensant F avec un corps B. Nous aurons en toute hypothèse :

$$(Q_0 - Q_1) = -(Q'_1 - Q'_0) = AF$$

Mais admettons que l'emploi de deux corps différents nous donne $Q_0 < Q'_0$, pour F constant; posons par exemple $Q'_0 = 10\ Q_0$. Il viendra :

$$Q_0 - Q_1 = AF\ (Q'_1 - 10\ Q_0) = -AF$$

ou :

$$Q_0 - Q_1 = A\,F\ (0{,}1\ Q' - Q_0) = -0{,}1\ A\,F$$

Si donc nous employons le second corps B pour notre opération (B), une dépense de travail $f = 0{,}1F$ nous permettra de fournir au premier corps la quantité Q_0 qui dans la première opération (A) avec le corps A nous a donné le travail externe F. En d'autres termes, si

1. A peine ai-je besoin de faire remarquer que cet énoncé ne doit être regardé que comme un principe général irréalisable, quoique correct dans son expression. S'il n'y avait aucune différence de température entre la source de chaleur et de froid et le corps, celui-ci ne pourrait ni recevoir ni céder de chaleur. Il suffit d'admettre une différence infiniment petite, pour que la réalisation devienne possible.

nous conjugons convenablement notre moteur thermique et notre thermo-générateur, en employant le corps A dans le premier et le corps B dans le second, de telle sorte que la chaleur restituée dans le condenseur à T_o du second soit communiquée à la chaudière à T_o du premier ; et que la chaleur restituée dans le condenseur à T_1 du premier soit donnée à la chaudière à T_1 du second ; le condenseur du second fournira à la chaudière du premier assez de chaleur pour nous donner constamment la quantité de travail externe $(F - f) = 0.9\ F$, à la seule condition que dans la chaudière à T_1 du second nous remplacions continuellement la chaleur 0,9 AF que coûte réellement le travail externe produit. Avec deux machines défectueuses, nous aurions construit ainsi un moteur thermique parfait, c'est-à-dire un moteur où toute la chaleur dépensée serait employée à donner du travail externe, et où, par suite, chaque calorie nous donnerait 425 dynames.

Autrefois, et lorsqu'on ne savait pas que tout travail produit coûte de la chaleur, on eût dit que la combinaison précédente est une absurdité, puisqu'elle impliquerait l'idée du mouvement perpétuel.

Aujourd'hui la supposition $(Q_o - Q_1) = (Q'_o > Q_o - Q'_1)$ n'implique plus une absurdité, si singulières que soient les conséquences, puisque le travail disponible $F_o = (F - f)$ qui en découle coûte AF_o calories.

Pour que toute singularité disparaisse, pour qu'il devienne impossible de conjuguer deux machines dont l'une fournisse à l'autre toute la chaleur à T_o nécessaire, aux dépens d'une source de chaleur à $T_1 < T_o$, il faut, et il suffit, que l'on ait pour tous les corps possibles, non seulement :

$$(Q_o - Q_1) = (Q'_o - Q'_1) = A\ F$$

mais encore :

$$(Q_o = Q'_o) - (Q_1 = Q'_1)$$

Mais il est clair, d'après ce qui précède, qu'une démonstration spéciale devient nécessaire pour justifier cette égalité universelle $Q_o = Q'_o$, si elle existe en effet.

CHAPITRE II.

DÉMONSTRATION DE L'ÉGALITÉ UNIVERSELLE ($Q_o = Q'_o$) ET DE LA SECONDE PROPOSITION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Deux démonstrations très rationnelles, et d'ailleurs très élégantes, ont été données dès l'origine de la théorie mécanique de la chaleur par Clausius et par Rankine. Si j'en donne ici une troisième, ce n'est ni par esprit de critique, ni par esprit de pure innovation ; mais c'est parce qu'il me semble qu'on ne saurait faire ressortir sous assez de formes différentes la vérité d'un des principes de la théorie mécanique qui a été le plus contesté et qui est l'un des plus importants dans l'application de la théorie à la mécanique pratique des moteurs thermiques. J'ajoute d'ailleurs que ma démonstration s'approche sous certains rapports de celle de M. Rankine, bien qu'elle en soit très différente sous d'autres.

J'ai dit que la chaleur que nous fournissons à un corps quelconque est employée généralement de trois manières différentes : 1°. A surmonter la pression externe, constante, ou variable d'ailleurs suivant une loi quelconque, à laquelle le corps est soumis : à produire ainsi un travail externe $\int pdv$; 2°. à surmonter tout l'ensemble des forces positives ou négatives qui rendent les parties matérielles des corps dépendantes les unes des autres : à produire ainsi un travail Λ. Quelle que soit la nature de ces forces, leur mode d'action en fonction de la distance réciproque des atomes, etc., il est évidemment toujours possible d'en représenter l'ensemble par une résultante unique R homogène avec p et telle qu'on ait $\int rdv = \Lambda$. Ceci demeure visiblement correct, quand bien même il pourrait se faire un travail dans un corps dont on empêche le volume de varier pendant l'échauffement ; car ce travail impliquerait le rapprochement de certaines parties, et l'écartement égal d'autres parties soumises à de certaines

forces R′, R″, R‴, R⁗, et il est encore possible de traduire celles-ci en une seule force et la moyenne des rapprochements et des écartements en un seul accroissement externe de volume dv, bien que celui-ci n'ait pas lieu effectivement. 3°. Enfin une autre partie de la chaleur sert à modifier la température du corps, c'est-à-dire l'intensité de la FORCE CALORIQUE qui fait actuellement équilibre à la somme des forces internes et externes auxquelles le corps est soumis. En vertu du simple rapport de cause à effet, la température d'un corps, ainsi conçue, est nécessairement proportionnelle à la quantité de chaleur libre actuellement présente ; et par conséquent la capacité calorifique réelle et absolue K est tout aussi nécessairement constante, puisqu'elle n'exprime autre chose que ce qu'il faut de chaleur pour modifier d'une unité la mesure relative de l'intensité calorifique.

Ces considérations si simples et si claires vont nous conduire rapidement à des conséquences des plus remarquables.

§ I.

Universalité du rapport :

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0}$$

Désignons par p la pression externe, positive ou négtative, à laquelle est soumis un corps, et par r la pression que présente la somme de toutes les actions internes tendant à rapprocher les parties du corps : c'est évidemment à la somme $(p+r)$ de ces deux pressions que fait sans cesse équilibre le calorique actuellement libre dans le corps, celui qui constitue sa température, et, en d'autres termes, si, à un instant quelconque, la force attractive interne au corps cessait d'agir, l'action unique alors du calorique se traduirait pour nous au dehors par la pression réelle $(r+p)$ s'exerçant sur l'unité de surface des parois du vase inextensible où le corps serait contenu. Désignons aussi par z ce que nous pouvons nommer le *volume différentiel* du corps, en d'autres termes la différence qui existe entre le volume apparent du corps et le *volume absolu de la*

matière qui le constitue. Je prouverai ailleurs que ce dernier est immuable et que par conséquent le volume différentiel z n'est autre chose que la somme variable des intervalles atomiques.

Cela posé, soumettons l'unité de poids du corps aux opérations indispensables pour obtenir le maximum d'effet dynamique avec une somme donnée de chaleur.

1°. Laissons z croître, en diminuant peu à peu la pression externe p ; le corps va tendre à se refroidir ; fournissons-lui assez de chaleur externe pour tenir la température constante.

Le travail total, interne et externe exécuté, aura pour expression :

$$\Phi_{\circ} = \int_{Z_1, (R_1 + P_1)}^{Z_{\circ}, (R_{\circ} + P_{\circ})} (r + p)\, dz \qquad \text{(I)}$$

lorsque le volume différentiel se sera accru de $Z_{\circ}$ à Z_1 et que la pression totale sera tombée de $(R_{\circ} + P_{\circ})$ à $(R_1 + P_1)$.

Puisque la température reste constante, il est évident que toute la chaleur externe fournie sera employée à produire le travail $\Phi_{\circ}$. Elle aura pour valeur :

$$A\Phi_{\circ} = Q_{\circ}$$

A étant *l'équivalent calorifique* du travail ou $\frac{1}{425}$.

2°. Laissons encore z croître de Z_1 à Z_2, mais sans *ajouter de chaleur externe.* La pression totale va tomber de $(R_1 + P_1)$ à $(R_2 + P_2)$ et le travail total interne et externe produit sera :

$$\Phi_1 = \int_{Z_2, (R_2 + P_2)}^{Z_1, (R_1 + P_1)} (r + p)\, dz \qquad \text{(II)}$$

La chaleur consommée sera : $A\Phi_1$; et, comme c'est exclusivement aux dépens de la chaleur interne que le travail a lieu, cette consommation se traduira par un *abaissement* rigoureusement *proportionnel* de température. Nous aurons, en un mot :

$$A\Phi_1 = \Pi K (T_{\circ} - T_1)$$

Π étant le poids du corps, K sa capacité calorifique réelle et absolue, $(T_{\circ} - T_1)$ la différence des températures initiale et finale.

3°. Comprimons de nouveau le corps de manière à ramener son

volume de Z_2 à Z_3 et sa pression totale de $(R_2 + P_2)$ à $(R_3 + P_3)$, mais *enlevons la chaleur qui se développe*, de manière à tenir la température constante à T_1.

Le travail dépensé sera :

$$\Phi_2 = \int_{Z_3, (R_3 + P_3)}^{Z_2, (R_2 + P_2)} (r + p)\, dz \qquad \text{(III)}$$

La quantité de chaleur que nous serons obligés de soutirer pour tenir T_1 constant sera :

$$A\, \Phi_2 = Q_1$$

4°. Enfin comprimons encore de manière à ramener le volume de Z_3 à Z_o, mais *cessons de soutirer de la chaleur*.

Le travail dépensé sera :

$$\Phi_3 = \int_{Z_o}^{Z_3} (r + p)\, dz \qquad \text{(IV)}$$

et si nous posons pour condition essentielle que $(Z_2 - Z_3)$ soient tels que nous ayons :

$$\Phi_1 = \Phi_3$$

ce que nous pouvons toujours obtenir, il est évident que le corps reviendra, non-seulement à son volume, mais encore à sa pression $(R_o + P_o)$ et à sa température T_o initiales. Il aura décrit un *cycle fermé parfait*.

Le travail total produit par ces quatre opérations est :

$$\Phi_o + \Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3$$

Mais, d'après la première proposition de la théorie mécanique, nous avons :

$$Q_o - Q_1 = A F$$

F étant le travail externe, et comme $\Phi_1 = \Phi_3$, il vient :

$$\Phi_o - \Phi_2 = F$$

Avant d'aller plus loin, je présente une remarque à la fois intéressante comme question de fait, et importante pour le cas de notre démonstration.

Désignons par F_o, F_1, $-F_2$, $-F_3$, le travail externe produit pendant nos quatre périodes. On a évidemment :

$$F_0 + F_1 - F_2 - F_3 = F$$

Et comme : $\Phi_1 = \Phi_3$, il vient en retranchant l'équation (III) de l'équation (I) :

$$\int r_0\, dz_0 - \int r_2\, dz_2 = F_1 - F_3.$$

Ce qui nous apprend que la différence entre le travail interne d'abord produit, et puis partiellement dépensé dans la première et dans la troisième périodes est égale à la différence du travail externe produit pendant la seconde période et dépensé pendant la quatrième.

Pendant chacune de nos quatre périodes, le volume différentiel du corps et la pression totale interne et externe sont sans cesse dépendants l'un de l'autre et liés par de certaines lois. Au premier abord, non-seulement rien ne nous indique la forme de ces lois, mais rien même ne nous prouve qu'elles ont entre elles un point quelconque de communauté, ni surtout qu'elles ne varient point d'un corps à l'autre.

Faisons pour simplifier :

$$S_0 = (R_0 + P_0) \qquad S_1 = (R_1 + P_1) \qquad S_2 = (R_2 + P_2) \qquad S_3 = (R_3 + P_3) \qquad s = (r + p)$$

et pour la plus grande généralité possible, admettons :

1re Période $\quad s_0 = S_0\, \varphi_0 \left(\frac{Z_0}{z_0}\right)$

2e Période $\quad s_1 = S_1\, \varphi_1 \left(\frac{Z^1}{z_1}\right)$

3e Période $\quad s_2 = S_2\, \varphi_2 \left(\frac{Z_2}{z_2}\right)$

4e Période $\quad s_3 = S_3\, \varphi_3 \left(\frac{Z_3}{z}\right)$

φ_0, φ_1, φ_2, φ_3 désignant les fonctions qui à chaque instant lient s et z.

J'écris : $\varphi_0 \left(\frac{Z_0}{z}\right)$, $\varphi_1\left(\frac{Z_1}{z_1}\right)$ .... et non $\frac{\varphi_0 Z_0}{\varphi_1 z_0}$, $\frac{\varphi_1 Z_1}{\varphi_1 z_1}$ ....

parce que la variation de la pression s_0, s_1 .... ne peut dépendre que de la grandeur relative des deux volumes successifs, et non de

la valeur absolue de chacun pris isolément. Cette remarque est ici très importante.

Pour plus de clarté, résumons, sous forme d'une représentation graphique, ce qui précède.

(*Figure* 6). Désignons par la longueur $O\,Z_o$ le volume différentiel initial Z_o (tout à fait inconnu d'ailleurs) du corps ; et sur le prolongement de cette ligne portons $O\,Z_1 = Z_1$, $O\,Z_2 = Z_2$, $O\,Z_3 = Z_3$; en Z_o, Z_1, Z_2, Z_3, élevons les ordonnées $Z_o\,S_o$, $Z_1\,S_1$, $Z_2\,S_2$, $Z_3\,S_3$, qui représentent les pressions totales S_o, S_1, S_2, S_3. En joignant par des courbes convenables les extrémités des perpendiculaires, les abcisses et les ordonnées de ces quatre systèmes de courbes nous représentent les valeurs de s en fonction de z données par les quatre fonctions arbitraires φ_o, φ_1, φ_2, φ_3. Il est évident que le travail total, répondant à chacune de nos quatre périodes et que nous avons désigné par Φ_o, Φ_1, Φ_2, Φ_3, sera représenté par les quatre quadrilatères curvilignes $(Z_o\,S_o\,S_1\,S_1)$, $(Z_1\,S_1\,S_2\,Z_2)$, $(Z_3\,S_3\,S_2\,Z_2)$, $(Z_o\,S_o\,S_3\,Z_3)$ et que la différence $\Phi_o - \Phi_2$ sera la surface $(S_o\,S_1\,S_2\,S_3)$.

La pression interne du corps étant représentée par les ordonnées $Z_o\,R_o = R_o$, $Z_1\,R_1 = R_1$ ...., il est clair que le travail interne sera représenté par les quatre surfaces :

$$(Z_o\,R_o\,R_1\,Z_1) = \int_{R_1}^{R_o} r_o\,dz_o\,,\quad (Z_1\,R_1\,R_2\,Z_2) = \int_{R_2}^{R_1} r_1\,dz_1$$

$$(Z_2\,R_2\,R_3\,Z_3) = \int_{R_3}^{R_2} r_2\,dz_2\,,\quad (Z_3\,R_3\,R_o\,Z_o) = \int_{R_o}^{R_3} r_3\,dz_3$$

et qu'entre celles-ci, nous avons la relation nécessaire :

$$(Z_o\,R_o\,R_1\,Z_1) - (Z_3\,R_3\,R_2\,Z_2) = (Z_1\,R_1\,R_2\,Z_2) - (Z_o\,R_o\,R_3\,Z_3)$$

et $\quad (Z_o\,R_o\,R_1\,Z_1) - (Z_3\,R_3\,R_2\,Z_2 = (R_1\,Z_1\,Z_2\,R_2) - (R_o\,Z_o\,Z_3\,R_3).$

Nos quatre intégrales ci-dessus sont devenues :

$$\Phi_o = \int_{S_1}^{S_o} s_o\,dz_o - S_o \int_{z_1}^{z_o} \varphi_o\left(\frac{Z_o}{z}\right) dz \qquad \text{1}^{\text{re}} \text{ Période.}$$

$$\Phi_1 = \int_{S_2}^{S_1} s_1\,dz_1 = S_1 \int_{z_2}^{z_1} \varphi_1\left(\frac{Z_1}{z}\right) dz \qquad \text{2}^{\text{e}} \text{ Période.}$$

$$\Phi_2 = \int_{S_3}^{S_2} s_2\, dz_2 = S_2 \int_{z_3}^{z_2} \varphi_2 \left(\frac{Z_2}{z}\right) dz \qquad \text{3e Période.}$$

$$\Phi_3 = \int_{S_0}^{S_3} s_3\, dz_3 = S_3 \int_{z_0}^{z_3} \varphi_3 \left(\frac{Z_3}{z}\right) dz \qquad \text{4e Période.}$$

Posons, en Φ_0, par exemple, $\frac{Z_0}{z} = y$, d'où $z = \frac{Z_0}{y}$

il en résulte :

$$\Phi_0 = S_0 \int_{Z_1}^{Z_0} \varphi_0 \left(\frac{Z_0}{z}\right) dz = \int_{Z_1}^{Z_0} \varphi_0\, y d.\frac{Z_0}{y} = -S_0 Z_0 \int_{Z_1}^{Z_0} \varphi_0\, y.\frac{dy}{y_2}$$

et si après l'intégration, nous remettons pour y sa valeur $\frac{Z_2}{z}$, il vient :

$$\Phi_0 = \alpha\, S_0 Z_0 \left(1 - \varphi'_0 \left(\varphi_0 \frac{Z_0}{Z_1}\right)\right)$$

φ'_0 étant une nouvelle fonction convenable et α une constante ;

Mais ce que nous disons de Φ_0 peut se dire des trois autres équations :

Toutes les quatre se ramènent donc à la forme :

$$\Phi_0 = \alpha\, S_0\, Z_0 \left(1 - \varphi'_0 \left(\varphi_0 \frac{Z_0}{Z_1}\right)\right) \qquad \text{1re Période.}$$

$$\Phi_1 = \beta\, S_1\, Z_1 \left(1 - \varphi'_1 \left(\varphi_1 \frac{Z_1}{Z_2}\right)\right) \qquad \text{2e Période.}$$

$$\Phi_2 = -\alpha'\, S_2 Z_2 \left(1 - \varphi'_2 \left(\varphi_2 \frac{Z_2}{Z_3}\right)\right) \qquad \text{3e Période.}$$

$$\Phi_3 = -\beta'\, S_3 Z_3 \left(1 - \varphi'_3 \left(\varphi_3 \frac{Z_0}{Z_3}\right)\right) \qquad \text{4e Période.}$$

Mais il nous est facile de voir dès l'abord que nos quatre fonctions se réduisent de fait à deux :

1°. En vertu de l'égalité de condition $\Phi_1 = \Phi_3$; nous avons en effet : $\int s_1\, dz_1 = \int s_3\, dz_3$

et : $s_1\, dz_1 = s_3\, dz_3$

d'où : $S_1\, dz_1 = S_3\, dz_3$ et $dz_1 = \frac{s_3}{s_1}\, dz_3 = \frac{S_0}{S_3}\, dz_3$

Nos deux courbes ($S_1 S_2$) et ($S_3 S_o$) sont donc de même espèce et $\varphi_1 \frac{Z_1}{z}$ est identique à $\varphi_3 \frac{Z_3}{z}$. Ces courbes ne diffèrent que par les dimensions respectives de leurs abcisses et de leurs ordonnées.

Pour les valeurs extrêmes S_o, S_1, S_2, S_3, on a la relation :

$$\frac{S_o}{S_1} = \frac{S_3}{S_2}$$

et comme la limite S_2 de la deuxième période est tout à fait arbitraire, il s'ensuit que pour toute l'étendue des courbes, on a aussi :

$$\frac{S_o}{S_1} = \frac{s_3}{s_1}$$

D'où il résulte :

$$\frac{S_o}{S_1} \Delta Z_3 = \Delta Z_1$$

en faisant ($Z_2 - Z_1$) $= \Delta Z_1$ et ($Z_3 - Z_o$) $= \Delta Z_3$

2° En faisant de même :

$$(Z_1 - Z_o) = \Delta Z_o$$

et : $$(Z_2 - Z_3) = \Delta Z_2$$

on a visiblement :

$$\Delta Z_o + \Delta Z_1 = \Delta Z_2 + \Delta Z_3.$$

Remplaçant ΔZ_1 par sa valeur $\frac{S_o}{S_1} \Delta Z_3$, il vient :

$$\Delta Z_2 = \Delta Z_o + \Delta Z_3 \left(\frac{S_o}{S_1} - 1\right)$$

d'où :

$$\frac{\Delta Z_o}{\Delta Z_2} = \frac{\Delta Z_o}{\Delta Z_o + \Delta Z_3 \left(\frac{S_o}{S_1} - 1\right)}$$

Nous avons aussi :

$$dz_2 = dz_o + dz_1 \left(\frac{S_o}{S_1} - 1\right)$$

et par conséquent

$$dz_2 = \frac{\Delta Z_o}{\Delta Z_2} dz_o = \frac{\Delta Z_o \, dz}{\Delta Z_o + \Delta Z_3 \left(\frac{S_o}{S_1} - 1\right)}$$

Mais la limite S_1 est arbitraire aussi et S_2 est déterminé par S_3,
De la relation

$$\frac{S_o}{S_1}=\frac{S_3}{S_2}$$

qui donne

$$\frac{S_o}{S_3}=\frac{S_1}{S_2}$$

nous tirons, pour toute l'étendue des courbes ($S_o S_1$) et ($S_3 S_2$),

$$\frac{S_o}{S_3}=\frac{s_1}{s_2}$$

La courbe ($S_o S_1$) est donc de même nature que sa collatérale ($S_3 S_2$) et l'on a φ_o identique à φ_2. Nos quatre intégrales ci-dessus deviennent maintenant :

$$F=\Phi_o-\Phi_2=\alpha\, S_o Z_o\left(1-\varphi'_o\left(\varphi_o\frac{Z_o}{Z_1}\right)\right)=\alpha\, S_3 Z_3\left(1-\varphi'_o\left(\varphi_o\frac{Z_3}{Z_2}\right)\right)$$

$$\Phi_1=\Phi_3=\beta\, S_1 Z_1\left(1-\varphi'_1\left(\varphi_1\frac{Z_1}{Z_2}\right)\right)=\beta\, S_3 Z_3\left(1-\varphi'_1\left(\varphi_1\frac{Z_o}{Z_3}\right)\right)$$

En divisant la première équation par Φ_o, il vient :

$$\frac{F}{\Phi_o}=\frac{S_o Z_o\left(1-\varphi'_o\left(\varphi\frac{Z_o}{Z_1}\right)\right)-S_3 Z_3\left(1-\varphi'_o\left(\varphi_o\frac{Z_3}{Z_2}\right)\right)}{S_o Z_o\left(1-\varphi'_o\left(\varphi_o\frac{Z_o}{Z_1}\right)\right)}$$

Mais :

$$\varphi_o\left(\frac{Z_o}{Z_1}\right)=\frac{S_1}{S_2} \qquad\qquad \varphi_o\left(\frac{Z_3}{Z_2}\right)=\frac{S_2}{S_3}$$

Et comme

$$\frac{S_o}{S_1}=\frac{S_3}{S_2} \qquad\qquad \frac{S_1}{S_o}=\frac{S_2}{S_3}$$

Il en résulte

$$1-\varphi'_o\left(\varphi\frac{Z_o}{Z_1}\right)=1-\varphi'_o\left(\varphi_o\frac{Z_3}{Z_2}\right)$$

et par conséquent

$$\frac{S_o Z_o-S_3 Z_3}{S_o Z_o}=\frac{Q_o-Q_1}{Q_o}$$

En ce qui concerne notre second système d'intégrales, remarquons que :

$$A\int_{S_o}^{S_3} s_3\, dz_3=K(T_o-T_1)$$

revient à :

$$A\left(\int_0^{S_0} s_3\,dz_3 - \int_0^{S_3} s_3\,dz_3\right) = K\,(T_0 - T_1)$$

Ces deux intégrales prennent la forme :

$$\beta\left(S_0\,Z_0\left(1 - \varphi'_1\left)\frac{0}{S_0}\right)\right) - S_3\,Z_3\left(1 - \varphi'_1\left(\frac{0}{S_3}\right)\right)$$

Divisant par $\epsilon\,S_0 Z_0\left(1 - \varphi'_1\left(\frac{0}{S_0}\right)\right)$ et remarquant qu'en toute hypothèse sur φ'_1 on a $\left(\varphi'_1\left(\frac{0}{S_0}\right) = 0\right) = \left(\varphi'_1\left(\frac{0}{S_3}\right) = 0\right)$; il vient identiquement :

$$\frac{S_0\,Z_0 - S_3\,Z_3}{S_0\,Z_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

D'où enfin :

$$Q_1 = Q_0\,\frac{T_1}{T_0} \text{ et } F = \frac{Q_0}{A}\,\frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

ou en posant $Q_0 = 1$

$$F = \varepsilon\left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right)$$

Nous voyons donc que toutes les fois qu'en ajoutant et en retranchant alternativement de la chaleur à un corps, en opérant de manière à obtenir ou à dépenser le maximum de travail externe :

Il existe un rapport déterminé entre les quantités de chaleur ajoutées d'abord ou restituées ensuite, et le travail externe produit ou consommé.

A égalité de température, ce rapport est le même pour tous les corps de la nature. Le travail externe est égal au produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par la quantité de chaleur ajoutée et par la différence des températures entre lesquelles on opère, divisée par la température absolue répondant à la période d'addition.

La quantité de chaleur ajoutée est à la quantité de chaleur soustraite comme la température maxima est à la température minima à laquelle on opère.

Tel est l'énoncé de la deuxième proposition de la théorie mécanique de la chaleur. Il suffit de la présenter pour en faire saisir l'importance quant à la théorie de nos moteurs thermiques. Cette proposition nous apprend en effet que quelque soit le corps sur lequel nous fassions agir la chaleur dans un de ces moteurs, que ce soit de l'eau, de l'éther sulfurique, du mercure, de l'air, etc., le rendement sera le même dès que nous aurons atteint le rendement maximum en faisant en sorte que le corps employé soit toujours et partout en rapport avec des corps à la même température que lui.

§ II.

Existence nécessaire du zéro absolu. — Proportionnalité du travail potentiel et de la température absolue.

Le lecteur qui aura suivi attentivement la marche de la démonstration précédente, aura remarqué qu'elle n'implique absolument aucune hypothèse sur la nature du calorique, ni, bien moins encore, sur la nature particulière du corps soumis à l'expérience. Le seul terme en apparence hypothétique qui y figure, c'est l'existence même d'une température et d'un zéro absolus. Ce terme ne pouvait pas entrer dans l'ancienne physique, où l'on était forcément obligé d'admettre que la quantité de chaleur que représente un corps est infinie.

L'introduction de cet élément dans la physique appartient toute entière à la théorie moderne, et, si je ne me trompe, c'est à M. Clausius et à M. Rankine qu'elle est due.

J'ai dit : en apparence hypothétique ; il eût été plus exact de dire : temporairement hypothétique.

Supposons en effet infinie la quantité de chaleur à l'état libre dans un corps. En raison de $K = \text{const.}$, on a : $T = \infty$, si $K \Pi T = \infty$. Il résulte donc immédiatement de cette supposition :

$$\int_0^{S_0} s_0 dz_0 = \infty \qquad \int_0^{S_3} s_3\, dz_3 = \infty$$

et par conséquent :

$$A F = Q_o \frac{\Delta T}{T_o} = 0$$

ce qui veut dire que la *chaleur ne pourrait jamais nous donner du travail mécanique.*

L'existence d'un zéro absolu et d'une température absolue, directement proportionnelle à la quantité de chaleur actuellement libre dans un corps, n'est donc point une hypothèse, mais un fait parfaitement démontré.

Le rapport :

$$\frac{A F}{Q_o} = \frac{T_o - T_1}{T_o}$$

est donc universel.

L'avantage de ma démonstration me semble être précisément de nous conduire immédiatement à la connaissance d'une température et d'un zéro absolus.

De nombreuses et utiles conclusions découlent de tout ce qui précède. Pour les développer, il va nous suffire de nous arrêter sur un terme tout à fait singulier et caractéristique qui est resté à nu après le dépouillement de nos équations générales, et qui en forme, si je puis dire, le squelette. Je veux parler des produits :

$$S_o Z_o, S_1 Z_1, S_2 Z_2, S_3 Z_3$$

Nous avons vu que quelle q̃e soit la forme de la fonction :

$$s_o = S_o \varphi_o\left(\frac{Z_o}{z}\right)$$

le travail total :

$$\Phi_3 = \int s_3 \, dz_3 = S_o \int \varphi\left(\frac{Z_o}{z}\right) dz$$

produit pendant la seconde ou la quatrième période est toujours égal à :

$$\Phi_3 = \beta S_o Z_o \left(1 - \varphi \frac{0}{S_o}\right)$$

lorsqu'on intègre entre $s_3 = 0$ et $s_3 = S_o$. Mais ce travail ne peut s'o-

pérer qu'aux dépens de la chaleur actuellement libre dans le corps, puisque nous ne fournissons ni n'enlevons de chaleur pendant l'expansion. On a par suite aussi :

$$KT_0 = A S_0 Z_0 \beta \left(1 - \varphi \frac{0}{S_0}\right)$$

Le produit $S_0 Z_0$ n'est autre chose que le TRAVAIL POTENTIEL TOTAL que représente la chaleur actuellement libre dans un corps quelconque.

Je me sers à dessein de l'expression si heureuse qu'a employée le savant professeur Rankine ; non, il est vrai, quant au produit S_0 Z_0, mais quant à son équivalent A S_0 Z_0.

Ce produit symbolique que je désignerai désormais par la lettre unique Θ affecte un caractère d'importance des plus élevés. Il est appelé à jouer un rôle capital dans tout l'ensemble de nos études sur la constitution des corps.

Par sa définition même, le TRAVAIL POTENTIEL reste inaltéré tant que la température d'un corps reste invariable, et sa diminution ou son augmentation est directement proportionnelle aux variations mêmes de la température.

De cette seule considération, nous aurions déjà pu tirer une démonstration rigoureuse de notre seconde proposition.

Il est évident, en effet, que le travail externe fourni par un corps dans les quatre opérations auxquelles nous l'avons soumis pour arriver à un effet maximum, dépend directement de la grandeur de l'abaissement temporaire que subit Θ par suite de l'expansion sans addition de chaleur : abaissement compensé ensuite exactement par la compression du corps sans soustraction de chaleur. Il est évident, en un mot, qu'on a :

$$\Theta_0 - \Theta_1 = F$$

Et comme :

$$\frac{\Theta_0 - \Theta_1}{\Theta_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

il vient immédiatement :

$$A\,F = Q_0\,\frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

§ III.

Examen de divers cas où la démonstration précédente paraît insuffisante.

Il est cependant un point de vue sous lequel notre démonstration paraît sujette à la critique, ou tout au moins manquer de généralité. Elle semble ne s'appliquer qu'à un corps dont toutes les parties à la fois sont soumises aux mêmes conditions d'équilibre interne et externe, qu'à un corps homogène en un mot. En effet : lorsque nous comprimons ou laissons se détendre un corps homogène, à une température constante T_o, les atomes se rapprochent ou s'éloignent les uns des autres tous à la fois et de quantités égales. Notre équation :

$$\Phi_o = \int_{S_1}^{S_o} (r+p)\, dz$$

se rapporte ici à la totalité du corps à la fois. L'accroissement élémentaire dz du volume différentiel total z est ici de fait lui-même la somme de tous les écartements élémentaires simultanés des parties matérielles qui constituent le corps. Et de même, la pression totale $r+p$ est la somme variable de toutes les pressions élémentaires que représente la tendance des atomes à se rapprocher.

Il est impossible dans ces conditions que z varie sans que r et p varient en même temps.

Il n'en est plus du tout ainsi dès qu'il s'agit d'un corps qui change d'état, dès qu'il s'agit du mélange d'un liquide qui bout (première période) et de sa vapeur saturée. Le seul fait de la possibilité d'existence du mélange d'un liquide à la température T_o et à la pression externe P_o avec sa vapeur saturée à T_o et à la même pression externe P_o nous apprend qu'il existe deux distances différentes des atomes pour lesquelles il y a équilibre entre la Force calorique et les autres Forces antagonistes qui les sollicitent à se rapprocher. Chaque quantité successive de calorique ajoutée à un semblable mélange, fait

passer successivement aussi les parties du corps d'un état d'équilibre à l'autre, et est consommée par ce travail élémentaire. Dans ce mélange, le volume différentiel de l'unité de masse et la pression totale de la portion non encore vaporisée sont invariables : nous n'avons pas *encore* à nous en occuper ; le volume différentiel et la pression totale de la portion déjà vaporisée sont invariables aussi : nous n'avons *plus* à nous en occuper. Notre équation ci-dessus ne concerne, comme on voit, que chaque portion élémentaire δm, extrêmement petite, mais non infiniment petite, de la masse totale m, chaque groupe d'atomes, au moment même où il passe d'un état à l'autre : c'est à cette portion seule, à ce groupe δm que se rapporte l'accroissement dz et la variation de r, et l'on a :

$$\delta\Phi = \delta m \int_{S_1,\, z_1}^{S_0,\, z_0} (r+p)\, dz = \delta m \int_{\lambda_0,\, u_0}^{\Lambda_0,\, U_0} (\lambda+p)\, dz = \alpha \Lambda_0 U_0 \left(1 - \varphi'_0 \frac{\lambda_0}{\Lambda_0}\right)$$

U_0 et u_0 désignant ici les volumes différentiels de l'unité de poids de liquide et de l'unité de poids de vapeur saturée ; Λ_0 et λ_0 désignant les pressions totales dans l'unité de poids de liquide et dans l'unité de poids de vapeur. Il semble donc que notre démonstration se trouve en défaut par suite. Mais il est clair que ce qui se passe pour une portion du corps δm se passera successivement pour toute la masse m ; et comme ni Λ_0 ni λ_0 ne peuvent à aucun titre être des fonctions de δm, il s'ensuit qu'on a :

$$\Phi_0 = m\, \Lambda_0 U_0 \left(1 - \varphi' \frac{\lambda_0}{\Lambda_0}\right)$$

Équation entièrement identique à celle que nous avons trouvée dès le début.

Nous voyons en somme que la seule différence qu'il y ait pendant la première période entre un corps homogène qui se détend en recevant assez de chaleur pour rester à T_0=const., et un corps qui change d'état à T_0, c'est que l'expansion qui a lieu simultanément dans toutes les parties du premier, a lieu successivement dans chaque portion élémentaire δm, dans chaque groupe d'atomes qui forment la masse m du second. Mais le raisonnement que nous ve-

nons de faire par rapport au mélange qui passe par la première période, s'applique rigoureusement aux trois autres périodes.

Il est un autre cas où l'emploi de la somme $r+p$ peut sembler fautif et où, par conséquent, la démonstration semble fautive elle-même.

Bien qu'aucun corps ne puisse être soustrait, absolument parlant, à toute pression externe, il n'en est pas moins vrai que pour la plupart des corps solides, la pression p peut être regardée comme extrêmement petite par rapport à R.

Il résulte de là qu'on peut poser fort souvent pour ces corps :

$$P=0$$

D'où il semble découler :

$$\left(\int_{R_1}^{R_0} rdz - \int_{R_3}^{R_2} rdz\right) : \int_{R_1}^{R_0} rdz = \frac{T_0 - T_1}{T_0} = \frac{R_0 Z_0 - R_1 Z_1}{R_0 Z_0}$$

ce qui est un non-sens.

Remarquons qu'un corps ne peut nous fournir de travail externe qu'à condition d'être précisément soumis à une pression externe, positive ou négative. Cette pression a pour résultat immédiat de rapprocher ou d'écarter les parties du corps, de faire diminuer ou croître z. Mais l'intensité des forces internes est évidemment une fonction de la distance réciproque des parties, ou, ce qui est la même chose, de z ; R est donc dans ce cas une fonction implicite ou indirecte de P et si p devient nul, les variations de z le deviennent aussi ; le corps ne peut plus changer de volume qu'à la condition de changer de température, et l'on a :

$$\frac{R_0 Z_0 - R_1 Z_1}{R_0 Z_0} = 0$$

Ce qui nous apprend par un grand détour une chose évidente *à priori*, c'est que, pour un corps solide, libre de toute pression externe, la chaleur ne peut être que transportée en totalité de la source de chaleur sur celle de froid. Et ce qui nous montre aussi que tout l'ensemble de notre démonstration reste correcte, quelque valeur qu'on suppose initialement et finalement à P.

Concevons, par exemple, un cube soumis sur toutes ses six faces non plus à une pression, mais à une traction égale dont la valeur soit P. Nous devrons écrire $(R_o - P_o)$ au lieu de $(R_o + P_o)$ dans nos équations. Au lieu d'un travail externe positif, il s'en produira un négatif, c'est-à-dire que nos quatre opérations, exécutées dans l'ordre indiqué, coûteront du travail au lieu d'en donner.

Mais il résulte simplement de là :

$$Q_o - Q_1 = - A F$$

et :

$$T_o - T_1 = - \Delta T$$

et le rapport :

$$\frac{Q_o - Q_1}{Q_o} = \frac{T_o - T_1}{T_o}$$

subsiste.

§ IV.

Détermination de la position du zéro absolu.

Nous avons vu découler d'une même démonstration, et la seconde proposition de la théorie mécanique de la chaleur, et la nécessité de l'existence d'un zéro absolu. Pour procéder d'une manière tout-à-fait méthodique, je devrais maintenant donner de cette seconde proposition une démonstration expérimentale, comme je l'ai fait pour la première. Cette démonstration ne peut être directe, en raison des difficultés immenses que présente dans la mécanique pratique l'application rigoureuse des conditions mêmes du maximum de rendement. Il faut donc ici recourir à des expériences indirectes qui impliquent la seconde proposition. Ces expériences ne manquent plus aujourd'hui; mais pour les discuter convenablement, pour en tirer un parti comme démonstration, il faut y appliquer les équations de la théorie mécanique, et il est donc indispensable d'édifier d'abord celles-ci. La vérification expérimentale des équations concernant la vapeur nous fournira, quant à la seconde proposition, une justification des plus brillantes; c'est dans le livre troisième

que le lecteur la trouvera avec tous les développements nécessaires. Quant à ce qui concerne la valeur numérique de la température absolue et la position du zéro absolu, nous pouvons et devons nous en occuper immédiatement.

Nous disons que le TRAVAIL POTENTIEL reste inaltéré tant que la température reste invariable et que sa diminution ou son augmentation sont directement proportionnelles aux variations mêmes de la température.

On a donc :

$$\Theta_0 : T_0 :: \Theta_1 : T_1$$

d'où :

$$\Theta_1 = \Theta_0 \frac{T_1}{T_0}$$

Mais :

$$\Theta_0 = S_0 Z_0 = (R_0 + P_0) Z_0$$
$$\Theta_1 = S_1 Z_1 = (R_1 + P_1) Z_1$$

Nous avons donc, par suite

$$(R_1 + P_1) = (R_0 + P_0) \frac{Z_0}{Z_1} \frac{T_1}{T_0}$$

Désignons par a le nombre de degrés centigrades compris entre le *zéro absolu* et celui de nos thermomètres, ou le point de glace fondante, et par t_0 et t_1 les températures centigrades qui répondent à T_0 et T_1 ; il vient :

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{a + t_0}{a + t_1}$$

Divisant par a et posant $\frac{1}{a} = \alpha$, on a :

$$(R_1 + P_1) = (R_0 + P_0) \frac{Z_0}{Z_1} \frac{(1 + \alpha t_1)}{(1 + \alpha t_0)}$$

J'ai désigné par Z le volume différentiel des corps, c'est-à-dire la différence qui existe entre leur volume apparent et le volume total des atomes qui les constituent ; désignons le premier par V et le second par Ψ. Je prouverai plus tard qu'il ne s'agit ici de rien d'hy-

pothétique et que Ψ est une valeur immuable pour chaque corps. On a :

$$(R_1 + P_1) = (R_0 + P_0)\,\frac{(V_0 - \Psi)\,(1 + \alpha\,t_1)}{(V_1 - \Psi)\,(1 + \alpha\,t_0)}$$

Je reviendrai ailleurs longuement sur le parti qu'on peut tirer de cette équation pour l'étude de la constitution des corps. Pour le moment, nous voyons déjà que α n'est ici pas autre chose que le coefficient de dilatation absolu et réel de chaque corps auquel s'applique notre équation. Mais comme celle-ci est générale comme le rapport :

$\frac{\Theta_0 - \Theta_1}{\Theta_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}$ est universel et absolument indépendant de la nature de chaque corps en particulier, il s'ensuit que le coefficient α convient lui-même à tous les corps.

En résolvant par rapport à α, on a :

$$\alpha = \frac{\left(\frac{R_1 + P_1}{R_0 + P_0}\right)\left(\frac{V_1 - \Psi}{V_0 - \Psi}\right) - 1}{t_0 - t_1\,\frac{(R_1 + P_1)\,(V_1 - \Psi)}{(R^0 + P_0)\,(V_0 - \Psi)}}$$

Mais dans cette équation, nous ne connaissons expérimentalement que P_0 P_1, V_0 V_1, t_0 et t_1, que nous sommes libres de nous donner comme il nous plaît. Nous ne connaissons ni R_0, ni R_1 ni Ψ, et de plus nous ne voyons *à priori* aucune relation nécessaire entre R et V.

Remarquons cependant qu'en ce qui concerne une vapeur et le liquide, ou le solide qui l'a produite, nous avons la relation :

$$(V_1 - \Psi)\,(R_1 + P_1) = (R_0 + P_0)\,(V_0 - \Psi)$$

V_1 étant le volume de l'unité de poids de vapeur, V_0 celui du liquide. Et comme à égalité de température, nous avons ici $P_1 = P_0$, d'où il résulte, en résolvant par rapport à R_1

$$R_1 = \frac{(R_0 + P_0)\,(V_0 - \Psi)}{(V_1 - \Psi)} - P_0 = \frac{R_0\,(V_0 - \Psi) + P_0\,(V_0 - V_1)}{(V_1 - \Psi)}$$

il s'ensuit que R_1 est d'autant plus petit par rapport à R_0 que V_1 est plus grand par rapport à V_0. La somme totale des attractions internes des corps diminue donc rapidement à mesure que le volume du

corps s'accroît. En prenant V_0 et V_1 assez grand pour pouvoir considérer ψ comme nul, et R_0 et R_1 comme négligeables par rapport à P_0 et P_1, il vient :

$$\alpha = \frac{\frac{P_1}{P_0}\frac{V_1}{V_0} - 1}{t_0 - t_1 \frac{P_1}{P_0}\frac{V_1}{V_0}}$$

Faisant varier t sans permettre au volume de varier, on a simplement :

$$\alpha = \frac{P_1 - P_0}{P_0 t_0 - P_1 t_1}$$

Ni pour les gaz, ni surtout pour les vapeurs, nous ne pouvons poser rigoureusement $R_0 = 0$, comme on l'avait fait jusqu'ici : c'est ce que je montrerai ailleurs. Mais pour les premiers, pour ceux surtout qui, comme l'air, l'oxigène, l'hydrogène, sont très éloignés de leur point de liquéfaction, P est du moins assez grand par rapport à R pour qu'on puisse faire abstraction de cette dernière somme.

La distance α du zéro absolu ou O à notre zéro centigrade n'est donc autre chose que le rapport de l'unité et du coefficient à volume constant de dilatation de l'air par exemple, ou très sensiblement :

$$\alpha = \frac{1}{0{,}003665} = 272^{\circ}{,}85$$

Nous verrons bientôt, lorsque nous arriverons à l'étude des vapeurs que le rapport universel, $A\,F = Q_0 \frac{T_0 - T_1}{T_0}$ l'existence du zéro absolu et la valeur particulière $T = a + t = 272{,}85 + t$, sont justifiées par l'observation tout aussi complètement que l'existence et la valeur 425^{D} de l'équivalent mécanique de la chaleur lui-même.

Je puis indiquer maintenant très clairement l'ordre que nous avons à suivre dans cette exposition.

§ V.

Division de la théorie mécanique de la chaleur en deux branches.

La théorie mécanique de la chaleur peut se subdiviser en deux branches distinctes. L'une concerne l'étude des phénomènes rela-

tifs de travail externe et de chaleur ; l'autre ceux des phénomènes de travail interne et de chaleur. La première branche se subdivise d'elle-même en deux parties : 1°. l'exposition de la théorie prise en elle-même comme une branche nouvelle de physique et de mécanique ; 2°. l'application de cette théorie aux moteurs thermiques des diverses espèces. Tel est aussi l'ordre que je vais suivre. Nous verrons que si la première branche est à beaucoup près la plus complète dans ce moment, la seconde, de son côté déjà assez développée en quelques points, est riche d'avenir et nous permettra un jour de pousser la connaissance de la structure des corps à des limites que jamais on n'aurait espéré légitimement pouvoir atteindre avec les anciennes données de la physique.

Cette division en deux branches peut être indiquée très clairement à l'aide même de l'une de nos équations élémentaires que j'ai déjà présentées. C'est ce que je vais faire voir de suite.

J'ai dit que la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer un corps quelconque d'une température T_o à une autre T_1 a pour expression :

$$Q_o = \Pi K (T_1 - T_o) + A\, A_o + A \int_{P_1}^{P_o} p dv$$

K étant la capacité absolue, Π le poids du corps (que désormais je ferai égal à 1, à moins d'indiquer expressément le contraire), A_o étant le travail interne exécuté pour surmonter la totalité des forces opposées au calorique, $\int_{P_1}^{P_o} p dv$ l'expression du travail externe, et enfin $A = \frac{1}{425^D}$ étant toujours l'*équivalent calorifique du travail.*

Lorsque nous voudrons étudier les phénomènes internes des corps, il faudra évidemment recourir à cette équation et à ses congénères, en la laissant telle quelle. Mais si nous bornons notre attention aux phénomènes de travail externe, nous pouvons la simplifier à l'aide de l'introduction d'un terme particulier que je vais bien définir.

J'ai dit que quelles que soient les opérations que nous fassions subir au corps pendant et après son échauffement de T_0 à T_1, la totalité de la chaleur qu'a coûté le travail interne Λ_0, ou A Λ_0 est toujours intégralement reproduite lorsque le corps est ramené à son état primitif.

Nous pouvons donc considérer le produit A Λ_0 comme une somme de chaleur sinon présente dans le corps, du moins disponible à chaque instant, par suite d'un retour vers l'état initial. Et nous pouvons écrire désormais : $K(T - T_0) + A\Lambda = U$; T et Λ étant maintenant considérés comme variables. U n'est alors autre chose que ce qu'on appelle la *chaleur interne* d'un corps. Cette expression, quoique non tout à fait correcte au fond, puisque $A\Lambda$ n'est point de la chaleur, n'a aucun inconvénient, lorsqu'on se rappelle son origine, et est trop commode par sa concision pour qu'il faille lui en substituer une autre.

La première équation :

$$Q = K(T - T_0) + A\Lambda + A\int pdv$$

combinée avec la relation universelle :

$$\frac{\Theta_0 - \Theta}{\Theta} = \frac{T - T_0}{T}$$

nous servira de base pour construire toutes celles qui concernent l'étude de l'état interne des corps.

La seconde :

$$Q = U + A\int pdv$$

combinée aussi avec le rapport universel :

$$Q_1 = Q_0 \frac{T_1}{T_0}$$

nous conduira tout aussi facilement aux équations concernant l'étude des corps dans les phénomènes pour ainsi dire externes, équations qui ont été établies presque dès l'origine de la théorie mécanique par M. Clausius et M. Rankine.

C'est cette branche qui doit naturellement être présentée la première, en quelque sorte par droit d'ancienneté et à cause de la certitude des résultats qu'elle renferme.

LIVRE TROISIÈME.

PREMIÈRE BRANCHE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

CHAPITRE I.

ÉQUATIONS GÉNÉRALES COMMUNES A TOUS LES CORPS POSSIBLES.

Le volume apparent d'un corps, la pression externe qu'il exerce en tous sens et la température sont toujours liées de telle sorte, que si deux de ces éléments sont donnés, le troisième est déterminé aussi ; on a donc :

$$t = f(v,p) \text{ et } dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp + \left(\frac{dt}{dv}\right) dv$$

p,t et v étant les pression, température et volume qui se correspondent.

Il est aisé de reconnaître qu'il en est absolument ainsi de la chaleur interne u, du volume et de la pression. En effet, le travail interne A, et par suite la chaleur AA qu'il représente, dépendent à chaque instant et exclusivement de la position réciproque des atomes matériels : mais cette position elle-même dépend à la fois et exclusivement de la température, du volume et de la pression externe à laquelle le corps est soumis. Toutes les fois donc qu'un corps revient à son volume et à sa pression initiale, et n'importe par quel circuit il y revient, il reproduit de nouveau le travail interne initial, et par suite, il a de même sa température et sa chaleur interne initiales. Comme il en est ainsi à chaque moment quelconque et arbitraire, il s'ensuit que quelle que soit la loi qui lie v et p, que quelle que soit la voie par laquelle le corps passe de v_0, p_0 à v_1, p_1, la quantité de chaleur interne qu'il perd ou gagne, dépend seulement de l'état final et de l'état initial. On a en un mot :

$$u_1 - u_0 = f(v_1, p_1) - f(v_0, p_0)$$

et par conséquent

$$du = \left(\frac{du}{dp}\right) dp + \left(\frac{du}{dv}\right) dv$$

Cette première donnée est de la plus haute importance. Il est essentiel de bien se la rappeler.

Posons pour abréger $\frac{du}{dp} = X$ et $\frac{du}{dv} = Z$; nous aurons :

$$du = X\,dp + Z\,dv$$

Comme cette différentielle est complète, on a :

$$\frac{dX}{dv} = \frac{dZ}{dp}$$

Ce qui précède ne concerne absolument que la chaleur interne des corps et ses variations en fonction de (v,p) et non la chaleur externe qui peut être ajoutée ou soustraite suivant une loi quelconque pendant que le volume et la pression d'un corps changent suivant une loi quelconque aussi. Il est visible que celle-ci est une certaine somme de la variation de la chaleur interne et de la chaleur consommée par le travail externe produit ou consommé, et comme la grandeur de ce travail dépend de la forme de la loi qui relie v et p, la quantité de chaleur ajoutée ou soustraite et ce travail lui-même dépendront l'un de l'autre.

On a en un mot :

$$dQ = du + A p dv = X\,dp + Z\,dv + A p dv$$

ou, en posant $Z + Ap = Y$

$$dQ = X\,dp + Y\,dv \qquad \text{(I)}$$

Il est clair que cette équation ne peut s'intégrer que quand on connaît la forme de la fonction qui relie v et p.

En différentiant $Z + Ap = Y$ par rapport à p on a :

$$\frac{dZ}{dp} - \frac{dY}{dp} = -A$$

et comme :

$$\frac{dZ}{dp} = \frac{dX}{dv}$$

il en résulte :

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = A \qquad \text{(II)}$$

Qui constitue par son usage important la seconde des équations principales de la théorie dynamique.

Tous les développements qui précèdent reposent uniquement sur la première proposition de la théorie mécanique, sur l'équivalence de la chaleur et du travail. Nos équations ne supposent aucun retour du corps soumis à l'action de la chaleur vers son état initial, aucun cycle fermé. Elles sont entièrement indépendantes de la température absolue à laquelle se trouve soumis le corps.

Il va nous être facile de les modifier de manière à impliquer forcément l'intervention de la température elle-même à laquelle on opère.

Nous avons démontré que toutes les fois qu'en ajoutant et puis en retranchant de la chaleur à un corps quelconque, nous opérons de manière à obtenir un *maximum de travail externe*, il existe un rapport défini, non seulement entre le travail F obtenu et la quantité de chaleur $(Q_o - Q_1)$ consommée, mais encore entre la quantité Q_o de chaleur d'abord donnée et ce travail lui-même. Nous avons démontré, en un mot, qu'on a les diverses relations, d'ailleurs toutes semblables :

$$Q_1 = Q_o \frac{T_1}{T_o} \qquad A\,F = (Q_o - Q_1) = Q_o \frac{T_o - T_1}{T_o}$$

Mais le travail définitif F est le résultat des quatre périodes par lesquelles passe le corps soumis à l'action de la chaleur : 1°. Dans la première, le corps reçoit la quantité de chaleur Q_o, mais se détend de manière à rester à la même température T_o; le travail externe fourni est $\int_{p_o}^{p_1} pdv$; 2°. dans la deuxième période, le corps se détend sans recevoir de chaleur; sa pression tombe de p_1 à p_2 et sa température de T_o à T_1; le travail rendu est $\int_{p_1}^{p_2} pdv$; 3°. dans la troisième

période le corps est comprimé de p_2 à p_3, mais avec soustraction de la quantité de chaleur Q_1, de manière à rester à T_1 ; le travail rendu est $-\int_{p_3}^{p_2} pdv$; 4°. enfin dans la quatrième période, le corps est ramené de p_3 à p_0 sans soustraction de chaleur ; il revient à son volume et à sa température T_0 ; le travail rendu est $-\int_{p_0}^{p_3} pdv$. On a donc :

$$F = \int_{p_0}^{p_1} pdv + \int_{p_1}^{p_2} pdv - \int_{p_2}^{p_3} pdv - \int_{p_3}^{p_0} pdv$$

En représentant (*fig.* 7) la pression par des ordonnées, et le volume par des abcisses, les quatre intégrales précédentes répondent aux quatre surfaces $v_0\, p_0\, p_1\, v_1$, $v_1\, p_1\, p_2\, v_2$, $v_2\, p_2\, p_3\, v_3$, $v_3\, p_3\, p_0\, v_0$ et le travail F n'est autre chose que la surface du quadrilatère curviligne $p_0\, p_1\, p_2\, p_3$.

Si l'on suppose infiniment petites l'expansion *sans addition de chaleur* de la seconde période et la compression *sans soustraction de chaleur* de la quatrième période, il est clair que pour chaque même abcisse de la seconde et de la quatrième période, c'est-à-dire pour chaque volume égal dans l'une et l'autre, la pression de la première ne diffère que de dp de la pression de la seconde. Le travail externe produit sera infiniment petit, et aura pour expression :

$$d\,F = dp\,(v_1 - v_0) + \int_{p_1 - dp,\, v_1 - dv}^{p_1,\, v_1} pdv - \int_{p_0,\, v_0}^{p_0 - dp,\, v_0 - dv} pdv$$

L'abaissement et l'élévation de température produits pendant les seconde et quatrième périodes seront infiniment petits aussi ; et notre équation universelle :

$$A\,F = Q_0 \frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

deviendra :

$$A\,d\,F = Q_0 \frac{d\,T}{T} = Q_0 \frac{dt}{a + t}$$

T désignant la température absolue et t la température centigrade.

Si, de plus, nous supposons infiniment petites les variations de volume et par suite de pression dans la première et la troisième période, il est clair qu'on aura :

$$-\int_{p_0,\, v_0}^{p_0 - dp,\, v_0 - dv} pdv = +\int_{p_1 - dp,\, v_1 - dv}^{p_1,\, v_1} pdv$$

et $(v_1 - v_0) = dv$, mais la quantité de chaleur fournie deviendra infiniment petite aussi ou $d\,Q$, et l'on aura :

$$A\, dv\, dp = \frac{d\,Q\, d\,T}{T}$$

remplaçant $d\,Q$ par sa valeur :

$$d\,Q = X\, dp + Y\, dv$$

divisant de part et d'autre par $dv\, dp$, et remarquant que pour un accroissement positif dv, l'accroissement dp est nécessairement négatif ; il vient enfin :

$$A\,T = Y \frac{d\,T}{dp} - X \frac{d\,T}{dv} \qquad \text{(III)}$$

ou :

$$A\,(a + t) = Y \frac{dt}{dp} - X \frac{dt}{dv} \quad \text{(III)}$$

puisque : $T = a + t$ et par suite $d\,T = dt$

Telle est la troisième équation principale de la théorie mécanique. La voie par laquelle je viens d'y arriver est un peu différente de celle qui avait été suivie par d'autres auteurs. Elle diffère elle-même de celle qui avait été donnée jusqu'ici sous le même nom, en ce que le sens et la valeur de T y sont connus immédiatement par suite de la méthode que j'ai suivie pour démontrer la proposition II.

Clapeyron avait donné cette équation sous la forme :

$$C = Y \frac{dt}{dp} - X \frac{dt}{dv}$$

dans laquelle C était une fonction de température non déterminée de la forme :



$$\left(\frac{T}{\frac{d\,T}{dt}}\right)$$

et connue sous le nom de *fonction de Carnot*.

C'est M. Clausius qui le premier a fixé la nature de C et a montré qu'on a :

$$d\,T = dt \text{ et } T = a + t$$

et par conséquent:

$$C = A\,(a + t)$$

pour la véritable valeur de la fonction de Carnot.

En résolvant l'équation (III) par rapport à Y et puis par rapport à X, et en introduisant les valeurs ainsi obtenues dans l'équation (I), on arrive aisément aux deux formes nouvelles:

$$d\,Q = \frac{X\,dt + A\,(a+t)\,dv}{dt : dp} \qquad (I\,a)$$

et

$$d\,Q = \frac{Y\,dt - A\,(a+t)\,dp}{dt : dv} \qquad (I\,b)$$

Si l'on se rappelle que

$$\left(\frac{dt}{dv}\right) dv = dt - \left(\frac{dt}{dp}\right) dp$$

et

$$\left(\frac{dt}{dp}\right) dp = dt - \left(\frac{dt}{dv}\right) dv$$

Ces deux transformations, fort utiles dans plusieurs cas, sont dues à Zeuner. Je n'ai fait que substituer dans les siennes la valeur : $A\,(a + t)$ à C.

A l'aide des cinq équations générales:

$$d\,Q = X\,dp + Y\,dv \qquad (I)$$

$$d\,Q = (X\,dt + A\,T\,dv)\,\frac{dp}{dt} \qquad (I\,a)$$

$$d\,Q = (Y\,dt - A\,T\,dp)\,\frac{dv}{dt} \qquad (I\,b)$$

$$A = \frac{d\,Y}{dp} - \frac{d\,X}{dv} \qquad (II)$$

$$A\,T = A\,(a+t) = Y\,\frac{dt}{dp} - X\,\frac{dt}{dv} \qquad (III)$$

il va nous être facile de trouver pour chaque classe de corps en par-

ticulier, la relation définie des phénomènes de travail externe et de chaleur, quelles que soient leur variété et leur complication.

Tout en recourant à ces équations générales, et en les spécialisant en quelque sorte pour chaque cas, j'emploierai aussi chaque fois que cela sera possible, des méthodes directes et particulières; et l'occasion se présentera bien souvent.

Voici l'ordre que je vais suivre dans mon exposition :

1°. Etude des vapeurs saturées.

2°. Etude des vapeurs surchauffées.

3°. Etude des gaz.

4°. Etude des liquides.

Je pense inutile de motiver à l'avance cette disposition. Le lecteur ne tardera pas à s'apercevoir que j'ai suivi la marche la plus rationnelle, que j'ai été du facile au difficile, du simple au complexe, bien que la place que je donne à l'étude des gaz semble indiquer précisément le contraire.

CHAPITRE II.

THÉORIE DES VAPEURS SATURÉES.

§ I.

Définition des vapeurs saturées.

Lorsqu'un liquide, non décomposable par la chaleur, soumis à une pression constante dans un vase à parois extensibles, est mis en rapport avec une source de chaleur, il arrive un moment où la chaleur fournie par cette source, au lieu d'échauffer le liquide, ne sert plus absolument qu'à séparer ses parties, qu'à les gazéifier. A partir de ce moment, la température reste invariable, le liquide bout, et la vapeur qui s'en dégage est à la même température que lui. C'est par exemple ce qui arrive lorsque l'eau, l'alcool, l'éther, le mercure sont soumis dans un vase ouvert à l'action du feu : la pression constante ici est celle de l'atmosphère, la paroi extensible, c'est la couche d'air d'abord en contact avec le liquide et qui recule à mesure que la vapeur se forme. C'est encore ce qui arrive dans les chaudières de nos machines à vapeur où le liquide est soumis à une pression constante, parce que le piston de la machine *recule* à mesure que la vapeur se forme.

Dans ces conditions la vapeur est dite *saturée*.

Une vapeur saturée est donc celle qui se trouve à la même température que le liquide qui l'engendre, et à laquelle par conséquent, à pression constante, on ne peut soustraire aucune quantité de chaleur sans en déterminer le retour partiel à l'état liquide. Il est visible d'après cela qu'une vapeur est toujours saturée lorsqu'elle se trouve en contact avec son liquide, quelle que puisse être d'ailleurs la pression, variable ou invariable, à laquelle elle se trouve soumise

à chaque instant. Si l'on suppose la vapeur plus chaude que le liquide, elle cédera de sa chaleur à celui-ci qui bouillira jusqu'à ce que la température se soit égalisée de part et d'autre; si à un moment quelconque, on suppose, au contraire, le liquide plus chaud, il bouillira jusqu'à ce que la température se soit égalisée.

Plusieurs choses doivent nous occuper dès l'abord quant aux vapeurs en général, avant de pénétrer dans l'étude de leurs propriétés spécifiques. Leur tension, leur température, leur densité, l'emploi qui se fait de la chaleur dans leur production, etc.

§ II.

Tension et température relatives des vapeurs saturées.

La température à laquelle un liquide bout dépend immédiatement de la pression à laquelle il est soumis; le point d'ébullition, la température de la vapeur saturée s'élèvent d'autant plus que cette pression est plus forte. Si au lieu de supposer comme ci-dessus un liquide contenu dans un vase extensible, nous le supposons dans un vase fermé à parois résistantes, qu'il ne remplit qu'en partie, l'espace libre de liquide est toujours plein de vapeur saturée; mais la pression que cette vapeur exerce sur les parois dépend alors de la température. Si nous fournissons de la chaleur au liquide, il se réduira graduellement en vapeur dont la pression alors s'accroîtra, et la température commune de toute la masse s'élèvera aussi.

La tension maxima d'une vapeur, c'est-à-dire la pression qu'exerce en tous sens une vapeur saturée, cette tension, dis-je, est en un mot une fonction de la température. Dans l'ordre expérimental, les beaux travaux de M. Regnault nous ont fait connaître, pour un grand nombre de liquides, la pression qui répond à chaque degré du thermomètre centigrade. Lorsque nous serons arrivés à la seconde branche de la théorie mécanique, je montrerai quels sont les éléments très variés qui composent cette fonction au point de vue physique. Pour le moment, je me borne à dire qu'au point de vue exclusivement mathématique, on a fait jusqu'ici de vains efforts, non seulement pour arriver, *à priori,* à la vraie loi naturelle, mais même

pour arriver à une loi empirique qui traduise fidèlement les phénomènes sur toute l'étendue de l'échelle thermométrique et pour tel ou tel liquide en particulier.

La formule empirique qui exprime le mieux les résultats de l'expérience, et qui a servi à M. Regnault à calculer ses tables de tension, est de la forme :

$$\log. p = A \pm B\alpha^{t+a} \pm C\beta^{t+a}$$

dans laquelle A, B, C, α, β et a sont des constantes particulières à chaque corps et où t est la température centigrade. C'est à cette formule que je recourrai là où une grande exactitude nous sera nécessaire. Dans les tables de M. Regnault p est donné en millimètres de mercure, et dans sa formule les logarithmes sont vulgaires. Pour les usages de la théorie mécanique, il nous sera plus utile d'avoir la pression soit en atmosphères, soit en kilogrammes par mètre carré, et d'employer les logarithmes népériens. Ce n'est d'ailleurs que rarement de l'équation elle-même que nous aurons besoin, mais presque toujours de sa différentielle première, ou plutôt du rapport: $\frac{dp}{pdt}$.

Cette considération facilite l'emploi de la formule. On a, en effet :

$$\log.\ \text{hyp.}\ p = 2{,}3026\,(A \pm B\alpha^{t+a} \pm C\beta^{t+a})$$

d'où :

$$\frac{dp}{pdt} = 2{,}3026^2\,(B \log.\alpha\,\alpha^{t+a} + C \log.\beta\,\beta^{t+a})$$

Dans toutes les applications que je ferai des équations de la théorie mécanique, c'est l'eau, l'éther sulfurique, et le sulfure de carbone qui me serviront d'exemple, en raison de l'énorme différence qui existe entre leur composition chimique et entre leurs propriétés.

La formule (H) que donne M. Regnault[1], pour calculer la tension de la vapeur d'eau devient :

$$lgn = 3{,}3795344 - \frac{1{,}3796668}{1{,}013796^{20+t}} - \frac{4{,}9253027}{1{,}00382069^{20+t}}$$

lorsqu'on exprime en atmosphères la pression correspondante à t. En différentiant et en faisant toutes les réductions, elle donne :

1. *Mémoires de l'Institut*, tom XXI.

$$\frac{dn}{ndt}=0{,}04324748\left(\frac{1{,}00649873}{1{,}013796^{20+t}}+\frac{1}{1{,}00382069^{20+t}}\right)$$

Pour l'éther sulfurique, on a :

$$lgn=2{,}14781621+0{,}0002284.1{,}0341352^{20+t}-\frac{3{,}190639}{1{,}00721527^{20+t}}$$

d'où :

$$\frac{dn}{ndt}=0{,}05281821\left(0{,}03342156.1{,}0341352^{20+t}+\frac{1}{1{,}00721527^{20+t}}\right)$$

Pour le sulfide carbonique on a :

$$lgn=2{,}52035261-\frac{3{,}4405663}{1{,}00516461^{20+t}}-\frac{0{,}2857386}{1{,}02047^{(20+t)}}$$

d'où :

$$\frac{dn}{ndt}=0{,}0133321\left(\frac{3{,}0610354}{1{,}00516461^{20+t}}+\frac{1}{1{,}02047^{20+t}}\right)$$

Toutefois, dans le cas où une approximation suffira, je me servirai, comme l'ont fait MM. Clausius et Zeuner, de la moyenne de deux différences tabulaires consécutives. Ainsi, pour me faire comprendre, je suppose qu'il s'agisse de connaître approximativement $\frac{dp}{dt}$ à t. Nous prendrons dans les tables de M. Regnault les pressions p_0, p_1, p_2 répondant à $t-1$, t, $t+1$, ou à $\Delta t=1°$ pour t; nous poserons :

$$\frac{p_1-p_0+p_2-p_1}{2}=\Delta p$$

et nous ferons:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t}=\frac{dp}{dt}$$

ce qui pour la plupart du temps sera assez correct.

Dans tout ce qui va suivre, je désignerai sous le nom de pression et température relatives, la pression et la température qui se correspondent dans une vapeur saturée.

§ III.

Densité et volume spécifique des vapeurs.

Dans tout le cours de cette exposition aussi, je désignerai sous le nom de densité d'une vapeur le poids en kilogrammes du mètre

cube de cette vapeur, et, comme on l'a toujours fait d'ailleurs, je désignerai sous le nom de volume spécifique, ou simplement de volume, l'espace apparent en mètres cubes qu'occupe l'unité de poids, le kilogramme d'une vapeur saturée. J'indiquerai: 1°. la densité par les lettres grecques δ ou Δ, selon qu'elle sera considérée comme variable ou comme constante; 2°. le volume spécifique par la lettre e; 3°. le volume total d'un poids quelconque par v et V; 4°. le volume de l'unité de poids d'un liquide à 0° centig par W et celui du même liquide à la température t_o, t_1, t_2, par w_o, w_1, w_2; 5°. enfin par u_o la différence $e_o - w_o$. Ces conventions très simples, et faciles à se rappeler, nous éviteront de fréquentes et inutiles répétitions.

On a tout d'abord :

$$\frac{1}{\delta} = e \text{ et } \delta = \frac{1}{e}$$

Mais il est clair de plus que δ et e sont des fonctions de t ou T et de p. Autrefois, et même dans bien des traités récents de physique dont les auteurs ne se sont pas mis au courant des données de la théorie mécanique de la chaleur, on calculait e en partant du volume de telle ou telle vapeur saturée à une pression et à une température communes, et en appliquant la loi de Mariotte et de Gay-Lussac pour toutes les autres pressions et températures. Ainsi quant à la vapeur d'eau par exemple, pour laquelle on a sensiblement $e = 1{,}655$ à la pression $0^m{,}76$ du baromètre ou à 1at et à 100°; on posait:

$$e = 1{,}655 \left(\frac{1}{p}\right)\left(\frac{1+\alpha t}{1+\alpha\, 100}\right) = 1{,}655 \left(\frac{1}{p}\right)\left(\frac{1+0{,}00375\, t}{1{,}375}\right)$$

et en mettant à la place de p et de t les valeurs tabulaires correspondantes, on avait e. Cette équation, inexacte même pour les gaz, comme nous verrons plus tard, est entièrement irrationnelle et fausse quant aux vapeurs saturées.

La théorie mécanique conduit à une relation extrêmement remarquable et générale qui existe entre p, $T = (272{,}85 + t)$, u et la chaleur qu'il faut pour évaporer un liquide à la température t et sous la pression relative p.

Concevons un cylindre vertical, fermé par le bas, dans lequel se

meuve sans frottement un piston d'un mètre carré dont la charge initiale soit P_o; dans ce cylindre se trouve un poids M_o d'un liquide quelconque à une température T_o telle que la tension de la vapeur fasse précisément équilibre à la charge P_o. Fournissons au liquide une certaine quantité de chaleur Q_o, de manière à évaporer un poids $M_1 < M_o$, sous la pression constante P_o. Il va se former un volume v qui aura pour valeur :

$$v = M_1 e_o$$

et le piston s'élèvera de $M_1 w_o$ à $M e_o$ ou $M_1 (e_o - w_o) = M_1 u_o$.

Le travail externe produit est donc $M_1 P_o u_o$. Comme la température n'a pas varié, toute la chaleur donnée au liquide a été employée en travail interne et externe.

Cessons d'ajouter de la chaleur et diminuons *graduellement* la charge du piston de P_o à P_1; la masse totale M_o va se détendre : il se produira un travail externe $\int_{P_o}^{P_1} pdv$; et comme le travail interne et externe s'opère aux dépens de la chaleur libre, la température va tomber à T_1. Le travail externe obtenu est donc :

$$M_1 P_o u_o + \int_{P_o}^{P_1} pdv$$

Sans rien changer au poids P_o du piston, soustrayons une quantité Q_1 de chaleur. Désignons par M_2 la quantité de vapeur qui va se condenser sous la pression p_1 et à la température relative T_1. Il va se dépenser un travail externe :

$$M_2 p_2 (e_1 - w_1) = M_2 p_1 u_1$$

Cessons de soustraire de la chaleur. Chargeons graduellement le piston de manière à le ramener à P_o; le volume de la vapeur diminuera; le travail dépensé sera $\int_{P_1}^{P_o} pdv$; tout le travail interne et externe sera employé à échauffer la masse entière M_o. Il est clair que nous pouvons toujours prendre Q_1 et par suite M_2, tels qu'à la fin toute la vapeur soit liquéfiée : la température alors aura repris

aussi sa valeur initiale T_o. Le corps soumis à l'action de la chaleur a ainsi décrit un *cycle fermé dans les conditions du maximum de rendement.* Le travail F définitivement gagné est:

$$F = M_1 p_o u_o + \int_{p_1}^{p_o} p dv - M p_1 u_1 - \int_{p_o}^{p_1} p dv$$

Et nous aurons, en vertu de la proposition II :

$$A\left(M_1 p_o u_o + \int_{P_o}^{P_1} p - M_2 p_1 u_1 \int_{P_1}^{P_o} p dv\right) = Q_o \frac{T_o - T_1}{T_o}$$

Il est clair maintenant que si nous supposons infiniment petits les changements de pression $P_o - P_1$, $\int_{P_o}^{P_1} p dv$ sera nul par rapport à $M_1 p_o u_o$, et $\int_{P_1}^{P_o} p dv$ le sera par rapport à $M_2 p_1 u_1$; M_2 sera égal à M_1.

L'abaissement de température $T_o - T_1$ sera infiniment petit ou $P_o - P_1 = dp$; d'où :

$$M_1 u dp = M_1 Q_o \frac{dT}{T} = M Q_o \frac{dt}{a+t}$$

En posant $M_1 = 1$ et en résolvant par rapport à u, il vient :

$$u = \frac{Q_o}{AT\frac{dp}{dt}} = \frac{\Sigma Q}{T\frac{dp}{dt}} \text{ d'où } Apu = \frac{Qp}{T\frac{du}{dt}}$$

Q_o n'est pas autre chose, comme on voit, que la quantité de chaleur qu'il faut pour évaporer l'unité de poids d'un liquide quelconque à t_o, sous la pression relative p_o.

Cette expression remarquable joue un rôle capital dans la théorie des vapeurs. Elle va dès l'abord nous permettre de mesurer rigoureusement l'emploi qui se fait de la chaleur fournie à un liquide dans les conditions les plus variées, et puis de déterminer sous forme rationnelle le volume des vapeurs saturées.

On peut obtenir cette relation par une toute autre voie à l'aide de l'équation générale (I). Clapeyron l'avait donnée sous la forme :

$$\frac{Q_o}{u} = C : \frac{dt}{dp}$$

où C désigne *la fonction de Carnot*. M. Clausius, après avoir indiqué le vrai sens de cette fonction, a donné à notre expression la forme :

$$\frac{Q_o}{u} = A\,(a + t)\,\frac{dp}{dt}$$

c'est-à-dire la même que celle à laquelle nous venons d'arriver. Zeuner, de son côté, en a donné une démonstration très élégante et très claire, dont celle qui précède n'est au fond qu'une légère modification.

§ IV.

Chaleur totale et chaleur d'évaporation des vapeurs.

Nous avons vu que la quantité Q de chaleur nécessaire pour porter de T_o à T_1 la température d'un poids $M = 1^K$ d'un corps quelconque soumis à la pression externe et constante p_1 a pour expression :

$$q = K\,(T_1 - T_o) + A\,\text{A}_o + Ap_1\,(V_1 - V_o)$$

où V_o est le volume initial, V_1 le volume final à t_1 et A_o le travail interne exécuté. Cette expression est tout-à-fait générale. S'il s'agit d'un liquide, elle peut et doit être modifiée de la manière suivante :

Le point d'ébullition du liquide sous la pression p_1 étant T_1, le corps s'échauffera de T_o à T_1 avant de bouillir. Il faudra pour cela lui donner une quantité de chaleur :

$$q_o = K\,(T_1 - T_o) + A\,\text{A}_o + Ap_1\,(w_1 - W)$$

Arrivé à T_1 le liquide bouillira, la température restera invariable, et toute la chaleur désormais fournie sera employée en travail interne et externe. Lorsque tout sera évaporé, il aura donc fallu une somme :

$$q_o + q_1 = K\,(T_1 - T_o) + A\,\text{A}_o + Ap_1\,(w_1 - W) + Ap_1\,(e_1 - w_1) + A\,\text{A}_1$$

C'est cette somme qu'on appelle la chaleur totale de la vapeur : je la désignerai par S_o, S_1, S_2 ; la partie $Ap_1\,(e_1 - w_1) + A\,\text{A}_1$ est ce qu'on appelle la *chaleur d'évaporation* ; je l'indiquerai par r_o, r_1, r_2. Ces deux quantités de chaleur nous sont rendues intégralement lorsque nous soustrayons de la chaleur à la vapeur sans modifier p_1, ou, pour parler beaucoup plus correctement, sans lui faire rendre

ou recevoir un surcroît de travail externe. Cette condition est formelle d'après tout ce que nous avons reconnu. On voit, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer ailleurs, combien est fausse la dénomination de chaleur latente, puisque cette partie latente peut être rendue ou non selon la manière d'opérer. La même réflexion s'applique à une autre partie de notre équation, à la somme :

$$q_0 = K(T_1 - T_0) + AA_0 + Ap_1(w_1 - W)$$

En différentiant cette expression par rapport à $T = (272{,}85 + t)$, on a :

$$\frac{dq_0}{dt} = K + A\frac{dA_0}{dt} + Ap_1\frac{dw_1}{dt} = C$$

C'est ce coëfficient C que, pour les solides et les liquides, on appelle la *capacité calorifique* d'un corps. On voit combien ce terme est vicieux et de nature à induire en erreur. Les parties de chaleur $A\left(\frac{dA_0}{dt}\right)dt$ et $Ap_1\left(\frac{dw_1}{dt}\right)dt$, en effet, ne servent nullement à modifier la température des corps, et si $Ap_1\left(\frac{dw}{dt}\right)$ est en général assez petit pour être négligé, il n'en est pas du tout ainsi de $A\frac{dA}{dt}$ qui est au contraire très grand. Je montrerai que dans l'eau, par exemple, le travail interne A_0 coûte $\frac{60}{100}$ de la chaleur totale nécessaire pour porter le liquide de 0° à 1°. La capacité absolue de l'eau par rapport à elle-même est, en un mot, 0,4. Pour ne pas innover inutilement, je désignerai sous le nom de *capacité vulgaire* et par C le coefficient différentiel $\frac{dq}{dt}$.

§ V.

Nous sommes aujourd'hui à même, pour un bon nombre de liquides, de déterminer r, J, AA_1, A pu. Les travaux récemment publiés de M. Regnault font connaître S en fonction de la température, dans des limites très écartées, pour une dizaine de corps très différents. Il nous font connaître c dans des limites de température très écartées aussi, pour l'eau; dans des limites, il est vrai, moins écartées

pour les autres corps. Ils nous montrent que S et C peuvent être représentés avec une approximation suffisante par des formules empiriques de la forme :

$$S = A + Bt + Ct^2 \qquad c = A' + 2B'\,t$$

Pour les trois liquides que j'ai choisis comme exemple, ces formules deviennent :

	S	C
Eau	$606,5 + 0,305\,t$	$1 + 0,00004\,t + 0,0000009\,t^2$
Ether sulf.	$94 + 0,45\,t - 0,00055556\,t^2$	$0,5289977 + 0,00059176\,t$
Sulf. de carb.	$90 + 0,14601\,t - 0,0004123\,t^2$	$0,235232 + 0,00016303\,t$

Ces formules empiriques donnent d'abord pour $r = S - \int_0^t cdt$

Eau $\quad r = 606,5 - 0,795\,t - 0,00002\,t^2 - 0,0000003\,t^3$

Ether $\quad r = 94 - 0,0789977\,t - 0,00085144\,t^2$

Sulf. de carb. $\quad r = 90 - 0,089222\,t - 0,000493815\,t^2$

En ce qui concerne l'eau, et pour les usages de la pratique, la formule précédente peut être remplacée avec avantage par celle-ci, qui est due à M. Clausius, et qui est plus simple :

$$r = 607 - 0,708\,t$$

Pour les usages que nous en ferons, il sera commode fort souvent d'avoir c et r en fonction de $T = 272,85 + t$, au lieu de l'avoir en fonction de t. En écrivant à la place de t sa valeur $(T - 272,85)$ on a :

Eau : $C = 1,05699 - 0,00045113T + 0,0000009T^2$

$r = 800,73568 - 0,7510884T + 0,000225566T^2 - 0,0000003T^3$

Ether : $C = 0,367536 + 0,00039176T$

$r = 53,1673 + 0,38563T - 0,00085144T^2$

Sulfide carb. $C = 0,19075 + 0,00016303T$

$r = 77,5811 + 0,180252T - 0,0004738à5T^2$

La formule plus simple pour l'eau devient :

$$r = 801,17 - 0,708T$$

§ IV.

Chaleur potentielle.

Il est visible qu'on a :

$$r_0 = S_0 - \int_0^{t_0} c dt$$

et comme on a aussi :

$$r = Ap_0 (e_0 - w_0) + A\lambda_1 = A (p_0 u_0 + \rho_1)$$

Il en résulte qu'étant connus $Ap_0 u_0$ et r, nous pouvons déterminer la chaleur $A\lambda_1$ que coûte le travail interne λ_1 qui s'exécute pendant que le corps passe du volume w_0 au volune e_0. J'appellerai cette chaleur $A\lambda^1$ *chaleur potentielle* et, pour la distinguer de la chaleur potentielle totale comptée à partir de 0°, je la désignerai par la lettre unique ρ_0 ; à l'aide de cet élément si neuf dans la science, nous parviendrons par la suite à déterminer numériquement la valeur de l'attraction atomique dans une vapeur quelconque.

§ VII.

Chaleur interne totale.

J'ai dit que S a pour expression générale :

$$K (T_1 - T_0) + A\lambda_0 + Ap_1 (w_1 - W) + Ap_1 (e_1 - w_1) + \rho$$

Posons $(T_1 - T_0) = (t - 0°) = t$ degrés centigrades comptés à partir du zéro de notre échelle ; faisons $A\lambda_0 + \rho = A\lambda$, et de l'équation ci-dessus retranchons la partie $Ap_1 (w_1 - W) + Ap_1 (e_1 - w_1)$ représentant la chaleur consommée en travail externe. Nous aurons :

$$J = K t + A\lambda$$

ou ce qui est la même chose :

$$J = S - A pu$$

L'élément J, que j'appellerai avec Zeuner *Chaleur interne* de la vapeur saturée, n'est pas autre chose que ce que 1 kilogramme de vapeur à t_0 représente de chaleur de plus que le même poids de liquide à 0°. Le lecteur peut prévoir déjà le parti que nous tirerons

de cet élément neuf aussi, en remarquant simplement que, quelles que soient les opérations auxquelles nous soumettons une vapeur, la *chaleur interne* restera invariable si nous ne produisons aucun travail externe définitif; elle variera, au contraire, en plus ou en moins selon que ces opérations nous donneront ou nous coûteront du travail externe. Cette seule considération si simple servira de base à une théorie complète que je donnerai des vapeurs surchauffées.

A l'aide de ces éléments, nous pouvons maintenant déterminer aisément les valeurs de Apu, de u et puis de e, ρ et J. Occupons-nous en successivement.

§ VIII.

Détermination de Apu.

Nous avons trouvé ci-dessus :

$$\mathrm{A}(e-w)=\mathrm{A}u=\frac{\mathrm{Q}_0}{\mathrm{T}_0\frac{dp}{dt}}$$

Mais ainsi que je l'ai dit, Q_0 n'est pas autre chose que la chaleur qu'il faut pour évaporer à t_0 et p_0 l'unité de poids d'un liquide : autrement dit, c'est ce que nous avons désigné par r sous le nom de *chaleur d'évaporation*. En multipliant les deux termes de notre équation par p et substituant r à Q, on a :

$$\mathrm{A}pu=\frac{rp}{\mathrm{T}\frac{dp}{dt}}$$

Mais nous avons vu que $\frac{dp}{pdt}=\alpha$ peut s'obtenir avec une approximation suffisante pour les liquides étudiés par M. Regnault.

Il vient par suite :

$$\mathrm{A}pu=\frac{r}{\alpha\mathrm{T}}=\frac{r}{\alpha(272{,}85+t)}\quad.$$

Nous sommes donc à même de calculer pour ces liquides la quantité de chaleur employée en travail externe pendant l'évaporation à pression constante, et par suite de déterminer ce travail lui-même.

En ce qui concerne la vapeur d'eau, Zeuner a trouvé pour Apu une expression remarquable qui donne ce produit en fonction de T. C'est :

$$Apu = \text{B log. hyp.} \frac{T}{n} = 70{,}0438 \text{ log. vul.} \left(\frac{T}{100}\right)$$

Cette équation donne des résultats si rapprochés de ceux de l'équation rationnelle $\frac{r}{\alpha T}$ qu'on serait, avec Zeuner, presque tenté de croire qu'elle est la forme de la vraie loi naturelle qui lie Apu à T. Ainsi d'après ce que j'ai vérifié moi-même, en déterminant directement la valeur de α et de r à l'aide des formules presque rigoureuses (p. 120 et 127), et en calculant par conséquent aussi exactement que possible la valeur de Apu à l'aide de $\frac{r}{\alpha T}$, j'ai trouvé qu'entre 0° et 240°, l'équation :

$$\text{B log. hyp.} \frac{T}{100} = Apu$$

donne pour B des valeurs qui ne s'abaissent pas au-dessous de 30 et ne s'élèvent pas au-dessus de 30,6. La moyenne de 10 nombres est celle que j'ai indiquée ou 30,419464. 2,3026 = 70,0438.

Zeuner, comme je le montrerai, a tiré le plus beau parti de cette relation dans sa théorie de la vapeur d'eau. Que cette relation soit effectivement une loi naturelle ou seulement une approximation, toujours est-il qu'elle est spécifique à la vapeur d'eau ; je me suis assuré qu'elle ne donne plus la valeur de Apu, quand il s'agit de la vapeur de l'éther, du sulfide carbonique, etc.

§ IX.

Détermination de u.

Une fois le produit Apu connu, il suffit de le multiplier par la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur et de le diviser par p pour avoir u. On a, en effet : $\frac{1}{A} = \Sigma = 425^{\text{D}}$, et par suite :

$$u = \frac{\Sigma\,(Apu)}{p}$$

La relation $Apu = B \log. \frac{T}{100}$ trouvée par Zeuner rend ce calcul extrêmement facile pour la vapeur d'eau. Étant n_o la tension, en atmosphères, de la vapeur d'eau à $T = 272{,}85 + t_o$, on a en effet :

$$u = \left(\frac{70{,}0438}{10333}\right) \frac{425}{n} \log. \text{vul.} \frac{T}{100} = \frac{2{,}880926}{n} \log. \frac{T}{100}$$

§ X.

Détermination de e.

Puisque u est la différence du volume e_o de l'unité de poids de vapeur et, de l'unité de poids w_o de liquide à la même température, il suffit d'ajouter w_o à u_o, pour avoir ce volume e_o. Mais w_o est le volume de l'unité de poids d'un liquide à une température quelconque t_o et à la pression relative p_o. Or, jusqu'ici, on n'a déterminé l'accroissement de volume de la plupart des liquides qu'entre 0° et leur point d'ébullition à 0m,76 du baromètre. Il resterait donc ici une lacune à combler; il resterait à chercher de combien les liquides se dilatent de 0° à des températures bien supérieures à celles où ils bouillent sous 0m,76. C'est là toutefois une recherche superflue dans l'état actuel des choses. En raison de la faible dilatabilité des liquides, on peut, en thèse générale, prendre pour w_o le volume W qu'occupe le liquide à 0° ou du moins le volume calculé à l'aide du coefficient trouvé par M. Pierre entre 0 et le point d'ébullition à 0m,76. L'approximation ainsi obtenue est à beaucoup près suffisante, car w_o — W est toujours une très petite fraction de e_o dans les limites de pression où nous pouvons opérer.

En ce qui concerne l'eau cependant, j'ai pu combler la lacune dont je parle, et j'en ai soigneusement déterminé la dilatation entre 0° et 200°. Je donne en note les détails de mes recherches à cet égard. La formule empirique :

$$w = 1 + 0{,}000181348\,(t - 4) + 0{,}000002793\,(t - 4)^2$$

1. L'appareil très simple auquel j'ai eu recours pour ces expériences consistait en un vase de cuivre cylindrique très résistant, de 5 litres de capacité, fermé aux deux

traduit la valeur de w avec une grande approximation et peut probablement servir jusqu'à 300°.

Nous avons en définitive :

$$e_o = w_o + \frac{\Sigma r_o}{T \frac{dp}{dt}}$$

extrémités par des plaques de cuivre bombées. La plaque supérieure portait à son centre un tube d'environ 0,5 de longueur et de 0m,016 de diamètre au bout du quel se trouvait fixé un manomètre à spirale (Bourdon) ; aux deux tiers de la hauteur de ce tube s'en trouvait soudé un à angle droit muni d'un robinet parfaitement rodé. La même plaque supérieure était traversée d'un tube de cuivre étroit, fermé en bas, ouvert en haut pour recevoir un thermomètre qui ainsi pût indiquer la température du corps contenu dans le vase.

C'est dans ce réservoir que j'introduisais l'eau (ou le liquide) dont je voulais déterminer la dilatation. L'eau était au préalable soumise à l'ébullition pour en expulser l'air, puis refroidie. Le réservoir, le tube, la spirale du manomètre étaient toujours totalement remplis de liquide, ce que j'obtenais aisément en tournant l'appareil dans tous les sens et finissant toujours par relever le robinet pour éliminer les dernières bulles d'air et y substituer de l'eau.

Cet appareil une fois rempli était placé dans une caisse en bois de sapin dont le couvercle supérieur était percé d'un trou donnant passage au tube vertical portant le robinet et le manomètre ; le bec d'un chalumeau à gaz, dont on pouvait régler la flamme à volonté, permettait de chauffer le liquide et de le maintenir à telle ou telle température voulue.

Pendant l'échauffement, j'observais à la fois le thermomètre et le manomètre : à l'aide du robinet je laissais échapper goutte à goutte du liquide de manière à ce que la pression *choisie* restât *constante* ; et cette pression était toujours d'environ 1 atmosphère supérieure à celle du point d'ébullition de l'eau au degré où je voulais opérer. Ainsi, pour déterminer la dilatation de l'eau de 0° à 152°, je tenais la pression constante à 6 atmosphères (à 1 atm. audessus de 5). Lorsque le thermomètre cessait de s'élever, l'eau qui s'était écoulée par le robinet était pesée ; puis la flamme étant activée, je laissais encore la température s'élever d'un nombre de degrés voulu en lâchant par le robinet l'eau devenue de trop.

Voici maintenant, toutes corrections faites de la dilatation du vase de cuivre, de son élasticité et de la variation de son volume par suite de l'accroissement de pression, les résultats que m'a donnés cette méthode d'observation pour l'eau.

Lorsque la température s'élève de 5°,4 à :	Le volume de l'eau passe de 1 à :
99°,6	1,042588
125	1,062772
151,5	1,0868
176	1,11382
191	1,13158

pour toutes les vapeurs possibles, et :

$$e = (1 + 0{,}00018135\,(t\text{-}4) + 0{,}000002793\,(t\text{-}4)) + \frac{2{,}92838}{n} \ \log.\ \frac{T}{100}$$

pour la vapeur d'eau en particulier.

§ XI.

Détermination de ρ et de J.

Puisque :

$$\rho = r - A\,pu \text{ et } J = S - A\,pu$$

le calcul de la chaleur potentielle et de la chaleur interne d'une vapeur saturée, ne présente plus de difficultés dès que Apu a été déterminé numériquement.

§ XII.

Le lecteur trouvera à la fin de ce volume trois tableaux. Ils concernent les vapeurs d'eau, d'éther et de sulfure de carbone et donnent de 20° en 20° les valeurs de t, n, S, r, Q, ρ, J, AΔ, Apu, u et e qui se correspondent dans les vapeurs saturées de ces trois corps. Celui qui concerne la vapeur d'eau présente, je pense, toutes les garanties d'exactitude désirables, en raison de l'étendue de l'échelle thermométrique sur laquelle M. Regnault a fait ses expériences quant à p, t, Q et $\int cdt$. Il n'en est peut-être pas ainsi quant aux vapeurs des deux autres corps, puisque ici M. Regnault n'a pu déterminer $\int cdt$ qu'entre des limites de température peu écartées et qu'ainsi les constantes de la formule :

$$q = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3$$

ne sont pas suffisamment correctes.

Je crois devoir faire ici quelques remarques sur la détermination des valeurs de u, quant à la vapeur d'eau. A l'aide de mon tableau, il est facile d'obtenir rapidement toutes les valeurs possibles de u et de e sans recourir à l'équation rationnelle, mais compliquée :

$$u = \frac{\Sigma r}{T\frac{dp}{dt}}$$

Supposons, par exemple, qu'on veuille déterminer la valeur de u qui répond à $t = 192°,08$. Les tables de M. Regnault nous donnent d'abord $n = 13^{at}$ pour cette valeur de t. Sur mon tableau nous trouvons : $B = 30,473831$ pour $180°$ et $B = 30,347522$ pour $t = 200$. La proportion :

$$(30,473831 - 30,347522) : 200 :: x : (192,08 - 180)$$

d'où $x = 0,076291$ nous donne pour B à 192,08, la valeur suffisamment correcte :

$$B = 30,475831 - 0,075291 = 30,39754$$

La formule de Zeuner donne ainsi :

$$u = \frac{425}{10333.13} \cdot 2,3026.30,39754 \log. 4,6493 = 0^{m},1477931$$

valeur qui ne diffère que très peu de celle que donnerait la formule rationnelle.

Ni l'équation rationnelle, ni celle de Zeuner, ne nous permettent de déterminer p ou t étant donné u, et cependant cette détermination se présente très souvent dans les calculs auxquels donne lieu la théorie mécanique de la chaleur.

Il est facile de s'assurer qu'une équation de la forme :

$$u_1 = u_o \left(\frac{t_1}{t_o}\right)^{\gamma}$$

nous permet toujours d'arriver à des résultats suffisamment approximatifs, lorsque l'on détermine γ entre deux limites de t_o et t_1 qui ne sont pas trop écartées.

Soit à déterminer, par exemple, la température d'une vapeur d'eau saturée pour laquelle on a $u = 0,1477931$.

Nous voyons sur mon tableau que ce volume est compris entre ceux de la vapeur à 180° et à 200°.

Je pose :

$$0,1260854 = 0,1906574 \left(\frac{180}{200}\right)^{\gamma}$$

d'où :

$$\log.\left(\frac{1906574}{1260854}\right) = \gamma \log.\left(\frac{200}{180}\right) \qquad \gamma = 3,9248$$

Il résulte de là :

$$0{,}1477931 = 0{,}1260854 \left(\frac{200}{t}\right)^{3{,}9248}$$

Équation qui résolue par rapport à t nous donne :

$$t = 192{,}07$$

La valeur correcte de t est 192,08 puisque, comme nous avons vu, c'est à 192,08 et à 13^{at} que répond 0^{m},1477931. L'erreur commise avec la formule empirique ne s'élève donc qu'à 0°,01 sur 192°,08.

§ XIII.

Vérification expérimentale de la proposition II de la théorie mécanique.

Le lecteur peut maintenant à bon droit demander dans quelle limite les valeurs assignées à e, par exemple, se vérifient expérimentalement et, si, cette vérification est suffisante, il sera certainement frappé des immenses progrès qu'introduit la théorie mécanique dans la physique.

En ce qui concerne la vapeur d'eau, j'ai déjà montré dans la précédente édition de cet ouvrage (et on le verra d'ailleurs dans le chapitre concernant la vapeur d'eau surchauffée), que l'accord est aussi satisfaisant qu'on peut le désirer, entre les valeurs expérimentales de e et celles que donne l'équation (page 132). En ce qui concerne la vapeur d'éther, de sulfide carbonique et d'alcool anhydre, j'ai montré dans un mémoire publié dans la livraison 15e (1863, 10 avril) du *Cosmos*, qu'à 100° et aux pressions correspondantes pour ces vapeurs, le volume expérimental est encore aussi approché du volume théorique qu'on peut l'exiger. L'équation :

$$e = w + \frac{\Sigma r}{\alpha T}$$

et par conséquent aussi les valeurs $A\,pu$, J, ρ qui s'en déduisent, sont aussi correctes que possible.

Mais l'équation :

$$A\,pu = \frac{r}{\alpha T}$$

dérive, comme nous avons vu, directement de la proposition II de la théorie mécanique. *Il s'en suit que cette proposition est ainsi implicitement vérifiée par l'expérience.*

Les résultats numériques que donne cette équation dépendent de plus de la position du zéro absolu, et il est évident que si cette position n'était pas la même pour tous les corps, ce ne serait que par hasard que l'équation donnerait pour telle ou telle vapeur des valeurs de e conformes à l'expérience. *Il s'en suit que l'existence et la place du zéro absolu sont vérifiées aussi de la façon la plus satisfaisante par l'observation.*

Mais nous allons arriver bientôt à d'autres confirmations peut-être plus frappantes encore.

§ XIV.

A l'aide des données et des considérations précédentes, nous allons aisément construire des équations générales qui nous permettront de résoudre tous les problèmes concernant les vapeurs saturées.

Soit un poids M de liquide à 0°, soumis à la pression p_0; portons-le de 0° à t_0 et évaporons un poids m. Il faudra fournir une quantité de chaleur externe :

$$q = \mathrm{M}\left((\mathrm{K}\,t_0 + \mathrm{A}\mathrm{A}_0) + \mathrm{A}\,p_0\,(w_0 - \mathrm{W})\right) + m\,(\mathrm{A}\,p_0 u_0 + \rho_0)$$

$\mathrm{M}\mathrm{A}_0$ étant le travail interne exécuté dans le liquide de 0° à t_0 et $m\rho_0$ la chaleur consommée par le travail interne exécuté pour l'évaporation de m.

Mais nous avons : $\mathrm{K}\,t_0 + \mathrm{A}\mathrm{A}_0 = \int_0^{t_0} c\,dt$; en négligeant $\mathrm{M}\,\mathrm{A}\,p\,(w_0 - \mathrm{W})$, il vient donc :

$$q = \mathrm{M}\int_0^{t_0} c\,dt + m\,r = \mathrm{M}\int_0^{t_0} c\,dt + m\,(\mathrm{A}\,pu + \rho)$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$q = (\mathrm{M} - m)\int_0^{t_0} c\,dt + m\,\mathrm{S}_0$$

La chaleur interne du liquide est $(M-m)\int c dt$; celle de la vapeur est $m\,J_0$; d'où :

$$U_0 = M\int_0^{t_0} c dt + m\,(J - \int_0^{t_0} c dt)$$

Nous avons vu que $J_0 - \int_0^{t^0} c dt$ est la chaleur potentielle interne de l'unité de poids de vapeur à p_0 et t_0, ou ρ_0. Il en résulte :

$$U_0 = M\int_0^{t_0} c dt + m\,\rho_0$$

Si, maintenant le volume de la masse totale vient à changer, si par exemple M est renfermé dans un cylindre dont le piston recule ou avance, il se condensera de la vapeur, ou il s'évaporera une nouvelle quantité d'eau; et, que la variation de volume se fasse avec ou sans addition ou soustraction de chaleur externe, la chaleur finale interne, sera :

$$U_1 = M\int_0^{t_1} c dt + m_1\,\rho_1$$

Si la variation de volume est infiniment petite, nous aurons donc

$$dU = M c dt + d.m\rho \qquad (I)$$

Cette première équation convient à tous les cas possibles.

Occupons-nous aussi de la chaleur externe qui peut être ajoutée ou retranchée à la masse M, pendant que le volume change. Cette chaleur a pour expression :

$$dQ = dU + A p dv$$

dv étant la variation du volume. Mais pour une masse M contenant m de vapeur et $(M-m)$ de liquide, le volume total v est :

$$v = (M-m)\,w + me = M\,w + mu$$

Nous avons aussi $dv = d.mu$ et par suite :

$$dQ = dU + A p d.\,mu$$

Mettant à la place de dU sa valeur ci-dessus et remarquant que $\rho = r - A p u$, il résulte, en faisant les réductions :

$$dQ = M c dt + d.mr - A m u \left(\frac{dp}{dt}\right) dt.$$

Mais notre expression générale :

$$A u = \frac{r}{T \frac{dp}{dt}}$$

nous donne $A u \frac{dp}{dt} = \frac{r}{T}$

Substituant cette valeur dans l'équation ci-dessus, elle devient enfin :

$$dQ = M\, c\, dt + d\,(mr) - \frac{mr}{T}\, dt \qquad \text{(II)}$$

Les équations (I) et (II) s'appliquent à tous les liquides et vapeurs. En partant de la relation :

$$Apu = B \log. \frac{T}{100}$$

Zeuner est arrivé, comme il suit, à une nouvelle équation qui ne s'applique plus qu'à l'eau, mais qui exprime le travail externe en fonction des phénomènes internes sous une forme très remarquable.

Soit en effet L la chaleur représentée par ce travail externe. Sa valeur élémentaire est :

$$d\,L = Apd\,(mu)$$

ou :

$$dL = A\,pu\,dm + Amd\,(pu) - A\left(mu\left(\frac{dp}{dt}\right) dt = \frac{mr}{T}\, dt\right)$$

et puisque :

$$d\,A\,pu = \frac{B\,dt}{T}$$

on a enfin :

$$d\,L = B \log.\,\text{hyp.} \frac{T}{100} dm - \frac{m\,(r\,B)}{T}\, dt \qquad \text{(III)}$$

Il va nous être facile de reconnaître l'utilité des deux équations tout-à-fait générales (I) et (II), ainsi que de la troisième qui se rapporte à l'eau seule.

Je vais examiner quatre problèmes qui se présentent à tous moments, soit dans la mécanique appliquée, soit dans l'étude scientifique des vapeurs. Dans son ouvrage sur la théorie mécanique de la chaleur, Zeuner a traité ces problèmes, entre autres, sous une forme aussi neuve qu'élégante et simple, en ce qui concerne la vapeur d'eau seule. J'étendrai notre examen aux vapeurs d'éther sulfurique

et de sulfide carbonique; et je ne ferai à la méthode et à l'exposition de Zeuner que les changements qui m'ont semblé indispensables pour me conformer à mon plan général.

§ XV.

Problème I.

«Un cylindre muni d'un piston contient m_o k de vapeur et $(M-m_o)$ kil. »de liquide à t_o. Le piston recule *lentement*, la masse se détend sans »recevoir ni perdre de chaleur du dehors, la température s'abaisse »de t_o à t_1 ; la pression de p_o à p_1. Quel travail fournit la détente et »comment se comporte la masse de liquide et de vapeur pendant »l'expansion ?»

Je me sers du mot lentement pour dire que le mouvement du piston en avant ou en arrière est tel que la tension a le temps de de s'égaliser dans toute la masse et que par suite l'effort exercé sur le piston répond à cette tension. En réalité la vitesse du piston peut être relativement très grande sans que cette condition cesse d'être remplie.

Puisqu'il ne s'ajoute ni ne se soustrait de chaleur du dehors, on a, dans l'équation II, $d\,Q = 0$ d'où :

$$\mathrm{M}\,c\,dt + d\,(mr) - \frac{mr}{\mathrm{T}}\,dt = 0$$

Équation qu'il est aisé de ramener à la forme :

$$\frac{\mathrm{M}\,c\,dt}{\mathrm{T}} + d\left(\frac{mr}{\mathrm{T}}\right)$$

et qui donne, en intégrant entre t_o et t_1 ou T_o et T_1

$$\frac{m_1\,r_1}{\mathrm{T}_1} = \frac{m_o\,r_o}{\mathrm{T}_o} + \mathrm{M}\int_{\mathrm{T}_o}^{\mathrm{T}_1} c\,\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}}$$

En appliquant cette équation à la vapeur d'eau et en posant $c =$ const., en prenant la valeur moyenne de la capacité vulgaire entre T_o et T_1, on a :

$$m_1 = \frac{\mathrm{T}_1}{r_1}\left(\frac{r_o}{\mathrm{T}_o} + \mathrm{M}\,\mathrm{C}_1\,\log.\frac{\mathrm{T}_o}{\mathrm{T}_1}\right)$$

Telle est l'équation remarquable donnée pour la première fois par M. Clausius, pour la détente de la vapeur d'eau, sans addition ni soustraction de chaleur externe.

Supposons que toute la masse ait été primitivement en vapeur, et faisons $m = M = 1^k$; supposons que la détente soit telle que la température tombe de $T_o = 272,85 + 200°$ à $T_1 = 272,85 + 100°$; et par suite la pression de $15^{at.},38$ à $1^{at.}$. A 200° on a $r = 464,3$; à $100, r = 536,5$; entre 200 et 100°, on a $c_1 = 1,026$. On a donc :

$$m_1 = \frac{372,85}{536,5}\left(\frac{464,3}{472,85} + 1,026 \text{ log. } \frac{47285}{37285}\right) = 0^k,85165$$

Ce qui nous apprend que la masse de vapeur diminue pendant la détente, et que pour le cas particulier, il se condense $1 - 0,85165 = 0^k,14835$. Ce sont MM. Clausius et Rankine qui les premiers, et chacun de son côté, sont arrivés par l'analyse à la découverte de ce fait singulier. Ce résultat renverse de fond en comble tout ce qui avait été admis si longtemps en physique et ce qui avait servi de base à toutes les théories des machines à vapeur d'eau. Au point de vue expérimental, j'en ai mis l'existence hors de doute en 1853, et, chose assez curieuse, avant d'avoir eu connaissance des beaux travaux de MM. Rankine et Clausius (voyez le bulletin 133 de la Société industrielle de Mulhouse, p. 137).

A l'époque où ces travaux ont été publiés, il eut été impossible d'appliquer l'équation de M. Clausius à d'autres vapeurs qu'à celle de l'eau. Aujourd'hui les recherches de M. Regnault ont rendu cette application aisée pour beaucoup de liquides et leur vapeur. Ma première pensée, comme analyste et comme observateur, a été, dès l'apparition du volume de M. Regnault, de soumettre l'éther sulfurique au calcul et à l'expérience. Et ici encore le résultat a été, comme on va voir, tout aussi frappant que pour l'eau, mais en sens précisément opposé.

L'équation ci-dessus, en y posant $m_o = M = 1^k$, et en mettant pour c sa valeur :

$$c = 0,529 + 0,000592\, t$$

devient ici :

$$m_1 = \frac{T_1}{r_1}\left(\frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T_1}(0{,}529 + 0{,}000592\,t)\,\frac{dt}{T}\right)$$

ou en réduisant et simplifiant :

$$m_1 = \frac{T_1}{r_1}\left(\frac{r_0}{T_0} + 0{,}8463 \text{ log. vul. } \frac{T_1}{T_0} + 0{,}000592\ (t_0 - t_1)\right)$$

Faisons ici l'inverse de ce que nous avons fait avec la vapeur d'eau, supposons que la température initiale de la masse 1k de vapeur d'éther, soit de 20° et comprimons cette vapeur jusqu'à ce que la température s'élève à 120°. A 20° on a $r_0 = 92{,}0795$; à 120°, $r_1 = 72{,}2596$.

Faisant toutes les opérations et réductions, il vient :

$$m = 0^k{,}80066$$

C'est-à-dire que par la compression il se condense de la vapeur éthérée.

Pour le cas particulier, la quantité condensée s'élève aux deux cinquièmes de la masse de vapeur initiale.

C'est encore un fait que j'ai vérifié expérimentalement de la manière la plus satisfaisante (Voyez *Cosmos* 10 avril 1863). En appliquant notre équation à la vapeur du sulfure de carbone, on trouve qu'elle se comporte comme celle de l'eau, c'est-à-dire qu'elle se condense partiellement par la détente : fait que j'ai aussi vérifié expérimentalement. Ainsi, tandis que les vapeurs d'eau et de sulfide carbonique se condensent partiellement par la détente, et se surchauffent par la compression, la vapeur d'éther au contraire se surchauffe par la détente et se condense partiellement.

La confirmation expérimentale de faits aussi remarquables, annoncée par l'analyse, est encore une justification des plus frappantes des propositions I et II, de l'existence et de la vraie position du zéro absolu, puisque l'équation de M. Clausius implique ces quatre choses et dérive d'elles.

Parmi les liquides pour lesquels M. Regnault a déterminé S et $\int c dt$, l'éther sulfurique est le seul dont la vapeur se surchauffe par

la détente et se condense en partie par la compression. Occupons-nous des vapeurs qui, comme celle de l'eau, se condensent partiellement par la détente. Revenons au cas général où la masse M, au lieu d'être initialement toute entière en vapeur, est formée de m_o de vapeur et de $(M - m_o)$ de liquide à t_o et p_o. L'équation de M. Clausius ou :

$$\frac{r_1}{T_1} m_1 = \frac{r_o}{T_o} m_o + M \int_{T_o}^{T_1} c \frac{dT}{T}$$

nous donne le moyen de déterminer pour chaque instant de la détente la masse actuelle m_1 de vapeur en fonction de la température. Toutefois à l'aide de quelques considérations très simples, je vais donner à cette équation une forme qui nous permettra de suivre encore mieux le phénomène des yeux.

Soit qu'un liquide se trouve mêlé à l'état de poussière avec sa vapeur, soit qu'il s'y trouve en une masse séparée, mais dans un même vase, il se met toujours et presque instantanément à la température de sa vapeur, quelque modification qu'elle éprouve. Supposons en effet que par la détente, la température de la vapeur vienne à baisser de t_o à t_1 ; la tension diminuant ainsi, le liquide, au lieu d'être soumis à la pression p_o, l'est alors à $p_1 < p_o$; son point d'ébulition tombe de t_o à $t_1 < t_o$, et il bout au sein même de la masse, aux dépens de son excès de température $(t_o - t_1)$: cet excès disparaît à l'instant. Il résulte de là que quand une vapeur se détend, le liquide qui s'y trouve mêlé bout et produit à chaque instant une nouvelle quantité de vapeur absolument comme si, dans un vase séparé, on l'avait soumis à une pression décroissante.

Lorsque l'expansion s'est opérée de T_o à T, dans les conditions indiquées en tête de ce paragraphe, la masse finale m_1 de vapeur est évidemment formée de la quantité nouvelle que produit la masse $(M - m)$ de liquide d'abord à T_o et de la masse primitive m_o diminuée de ce qui s'est condensé par la détente.

Pour avoir la quantité de vapeur que donne une masse M' de liquide à T_o, lorsque, en diminuant graduellement la pression de p_o à

p_1, on laisse la vapeur se produire et la température tomber par suite de T_0 à T_1, il suffit de faire $m_0 = o$ dans notre équation générale, qui devient par là :

$$m'_1 = \frac{T_1}{r_1} M' \int c \; \frac{dT}{T}$$

D'un autre côté, la masse finale d'un poids initial M'' de vapeur pure qu'on laisse se détendre de T_0 à T_1, est donnée par l'équation :

$$m_1'' = M'' \frac{T_1}{r_1} \left(\frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} c \frac{dt}{T} \right)$$

La quantité condensée est donc :

$$M'' - m_1'' = \left(1 - \frac{T_1}{r_1} \cdot \frac{r_0}{T_0} - \frac{T_1}{r_1} \int_{T_1}^{T_0} c \frac{dt}{T} \right)$$

Puisque nous supposons le liquide mêlé à sa vapeur, l'augmentation ou la diminution μ du poids de la vapeur à la fin de la détente aura pour expression :

$$\mu = m'_1 - (M'' - m''_1) = M' \frac{T_1}{r_1} \int c \frac{dt}{T} -$$
$$- M'' \left(1 - \frac{T_1}{r_1} \frac{r_0}{T_0} - \frac{T_1}{r_1} \int c \frac{dt}{T} \right)$$

Mais en reprenant nos désignations premières, nous avons ici :

$$- M' = M - m_0 \text{ et } M'' = m_0$$

Il résulte de là :

$$\mu = M \frac{T_1}{r_1} \int c \frac{dt}{T} - m_0 \left(1 - \frac{T_1}{r_1} \frac{r_0}{T_0} \right)$$

Il est donc visible que pour un même abaissement de pression de p_0 à p_1 et de température de t_0 à t_1, la variation μ dépend uniquement des quantités primitives $(M - m_0)$ de liquide et m_0 de vapeur en présence. Si nous posons $\mu = o$, il vient :

$$m_0 = M \left(\frac{\int_{T_0}^{T_1} c \frac{dt}{T}}{\frac{r_1}{T_1} - \frac{r_0}{T_0}} \right)$$

En prenant l'eau pour exemple et en opérant dans les limites $T_o = 160 + 273$ et $T_1 = 20 + 273$, on trouve :

$$m_o = 0{,}517\ \mathrm{M} \quad \text{soit } \tfrac{1}{2}\ \mathrm{M}$$

Ce qui signifie que, dans un mélange de parties égales d'eau et de vapeur, la masse primitive de vapeur reste invariable pendant la détente (ou la compression) sans addition ni soustraction de chaleur du dehors. On voit avec quelle admirable facilité la théorie mécanique débrouille un phénomène des plus compliqués, qui se présente à tout moment dans nos moteurs à vapeur.

Le travail externe que produit la détente de T_o à T_1, ou que coûte la compression d'une masse de vapeur m_o et de liquide $(\mathrm{M} - m_o)$ est facile à trouver, ainsi que le volume initial et final de la masse M.

Puisque nous opérons sans addition ni soustraction de chaleur externe, *le travail fourni au dehors se fait tout entier aux dépens de la chaleur interne* U_o. Pour avoir la variation de celle-ci, il suffit donc d'intégrer l'équation IV entre les limites T_o et T_1, ce qui nous donne :

$$\mathrm{U} = \mathrm{M}\int_{T_o}^{T_1} c\,\frac{dt}{T} + m_1\rho_1 - m_o\rho_o$$

En mettant à la place de m_1, sa valeur fournie par l'équation :

$$m_1 = \frac{T_1}{r_1}\left(\frac{r_1}{T_o}m_o + \mathrm{M}\int_{T_o}^{T_1} c\,\frac{dt}{T}\right)$$

on a ensuite la valeur numérique de U.

Je suppose, par exemple, qu'il s'agisse d'une masse de vapeur $m_o = \mathrm{M} = 1^k$, qui se détend de 200° à 100°. A 200° ma table donne $\rho_o = 417{,}15$; à 100°, elle donne $\rho_1 = 49{,}626$. Il vient ainsi :

$$\mathrm{U} = \int_{373}^{473} c\,dt + (0{,}85865 . 496{,}28 - 417{,}15)$$

Entre $T_o = 473$ et $T_1 = 373$, on a :

$$\int c\,dt = 103{,}1$$

Il résulte de là, en définitive :

$$\mathrm{U} = 103{,}1 + 5{,}5 = 108{,}6$$

En multipliant par $\Sigma = 425^D$ ou par l'équivalent mécanique, on a 46155 dynames ou kilogrammètres pour le travail externe fourni par notre piston.

A 100° centigrades, on a $c_1 = 1^{m.3}\,654$; à 200°, on a $e_o = 0^{m.3}\,125$. Le volume total de notre masse passe donc de :

$$1^k.0,125 \text{ à } 0,85165.\,1,654 = 1^{m.3}409$$

C'est-à-dire que la vapeur augmente de 1 à $\dfrac{1,400}{0,125} = 11,3$ en volume, tandis que sa pression baisse de 15^{at},38 à 1^{at}.

Zeuner donne pour la vapeur d'eau qui se détend dans les conditions précédentes une équation remarquable de simplicité et des plus aisées à résoudre, mais seulement approximative. Elle indique directement la chaleur consommée en travail externe pendant la détente, et par conséquent ce travail lui-même ; c'est :

$$L = (1,0224\,M - (M - m_1)\,0,7882)\,(t_o - t_1)$$

ou plus simplement encore :

$$L = 0,7882\,(1,2973\,M + m_1)\,(t_o - t_1)$$

Ce qui donne pour le travail F dû à la détente :

$$F = 335^D\,(0,2973\,M + m_1)\,(t_o - t_1)$$

Nous allons recourir de suite à cette équation approximative.

C'est ici le cas de citer un ensemble de faits qui confirment pleinement la solution du problème, à laquelle nous venons d'arriver et qui eût été absolument inabordable il y a peu d'années.

Dans le concours de chaudières à vapeur provoqué si utilement, en 1859, par la Société industrielle de Mulhouse, et pendant le cours des expériences qui ont eu lieu à ce sujet et qui ont été conduites avec tant de zèle et de talent par le comité de mécanique, on a observé à plusieurs reprises un phénomène qui a paru des plus énigmatiques à beaucoup de personnes, et qui trouve pourtant ici son explication naturelle.

Les chaudières soumises au concours servaient alternativement à fournir de la vapeur à une machine à détente variable, à un cylindre sans enveloppe à vapeur, qui avait à donner un travail externe

presque constant. Or il est arrivé que, tandis qu'il existait des différences apparentes très notables entre les poids de vapeur produits par 1 kil. de houille avec ces diverses chaudières, tandis que les unes allaient à 8 kil. de vapeur par 1 kil. et les autres seulement à 6 kil. 50, la quantité de combustible nécessaire pour la marche de la machine a au contraire peu varié. On arrivait, en un mot, à cette conclusion paradoxale : c'est qu'un même travail externe peut, dans des conditions identiques, coûter des quantités très variables de vapeur, et coûter au contraire la même quantité de combustible.

Ayant été appelé à donner mon opinion sur cette bizarrerie apparente, je pensai qu'elle devait dépendre uniquement des quantités variables d'eau qu'entraînait la vapeur des diverses chaudières essayées et qui, dans l'expérience, étaient dosées comme vapeur produite. Le calcul suivant justifie pleinement mon opinion.

Supposons qu'une chaudière que j'appellerai A, fournisse de la *vapeur sèche* et qu'une autre chaudière que j'appellerai B, fournisse de la vapeur chargée de 20 p. % d'eau en poussière ; supposons que ces deux chaudières consomment *à peu près* la même quantité de combustible par unité de temps. Voyons quelle influence aura l'emploi alternatif de vapeur sèche et de vapeur mouillée sur la quantité de travail produit.

Nos deux machines marchent, par exemple, à $5^{at.}$ dans les chaudières et avec une détente telle que la pression passe de $5^{at.}$ à $1^{at.}$.

Pour plus de simplicité, admettons qu'on alimente et qu'on condense à 0°.

Quel est le travail théorique donné par la chaudière A ?

Le volume spécifique de la vapeur saturée à $5^{at.}$ est :

$$e_o = u_o + w_o = \frac{30,581616.425}{51665} \log.\ nat. \left(\frac{425,07}{100}\right) = 0^{m.3}36506$$

Le travail dû à la pleine pression pour une dépense de $M^{kil.}$ de vapeur sera:

$$F = M\ 51663.0,36506 = 18869^{D}\ M$$

Le travail dû à la détente sera, d'après la formule approximative de Zeuner :

$$F' = M\,335\,(0{,}2973 + 1)\,(152{,}22 - 100) = 22695^{D}\,M$$

Le travail total devient ainsi:

$$F + F' = 41555^{D}\,M$$

Ce poids de vapeur M nous coûte:

$$q = M\,(606{,}5 + 0{,}305 . 152{,}22) = M\,652^{cal.},92$$

Avec la chaudière B nous devons produire le même travail. Soit M' la quantité d'eau et de vapeur mêlées dépensée pour cela. Nous avons ici $m_1 = 0{,}8$ M. Le travail dû à la pleine pression et à la détente est :

$$F = M' 51665 .\ 0{,}8 .\ 0{,}36504 + 335\,(0{,}2973 + 0{,}8)\,M'\,(152{,}22 - 100)$$
$$= M'\,24284^{D}$$

Pour obtenir le même travail avec les deux chaudières, il faut que nous dépensions :

$$M' = \frac{41555}{34284}\,M = 1{,}2121 M$$

de vapeur chargée de 0,2 d'eau au lieu de M de vapeur sèche.

Quelle quantité de chaleur nous coûte la production de cette vapeur mouillée? Nous avons :

$$q' = M'\Big(\,(606{,}5 + 0{,}305 .\ 152{,}22)\,0{,}8 + 1{,}0224 .\ 152{,}22 .\ 0{,}2\Big)$$
$$= M' 553{,}C7$$

puisque 1,0224 est la capacité calorifique vulgaire moyenne de l'eau entre 0° et 152°,22. Mais M' = 1,2121 M ; il en résulte :

$$q' = M\,553{,}47 .\ 1{,}2121 = 670{,}87\ M$$

Pour obtenir le même travail avec la vapeur mouillée qu'avec la vapeur sèche, nous ne dépenserons donc que :

$$\frac{670{,}87 - 662{,}92}{670{,}87} = 2{,}67\ \text{p.}\ \%$$

de combustible de plus, quoique nous consommions *en apparence :*

$$\frac{1{,}2121 - 1}{1{,}2121} = 17{,}5\ \text{p.}\ \%$$

de vapeur de plus ! Or des variations dę 3 p. % dans le combustible sont, comme on sait, très difficiles à constater à coup sûr en industrie.

Il est visible que si 1^k de houille nous donne $6^k,5$ de vapeur sèche avec A, le même poids nous donnera avec B :

$$\frac{652,92}{553,44} \cdot 6^k,5 = 7^k,668,$$

c'est-à-dire $1^k,168$ de plus de vapeur, *en apparence*.

Cette analyse nous explique bien des contradictions apparentes que l'on a souvent signalées dans les résultats que donne la machine à vapeur, et qui résultent tout simplement de ce qu'on n'a pas tenu compte de l'eau entraînée par la vapeur, ou plutôt de ce qu'on l'a comptée comme vapeur réellement dépensée.

Je me hâte de dire que, dans les expériences faites au concours de Mulhouse, l'attention du comité de mécanique s'est portée sur cette cause d'erreur et que l'on a fait ce qu'il était possible de faire, soit pour l'évaluer, soit pour l'éviter. Mais, il faut bien le dire, la difficulté, en ces deux sens, est très grande, à un point de vue pratique. Les tentatives faites, dans le dernier sens surtout, ont jeté un jour remarquable sur l'état où se trouve l'eau entraînée par la vapeur et sur sa prodigieuse division. Le lecteur trouvera à ce sujet les détails les plus intéressants dans le rapport de MM. Burnat et Dubied, lu dans la séance du 28 décembre 1859 à la Société industrielle.

Nous venons de voir comment se comportent les diverses vapeurs lorsqu'elles se détendent sans addition ni soustraction de chaleur par les parois du vase où se fait l'opération. Nous allons étudier maintenant les conséquences d'une addition ou d'une soustraction de chaleur.

§ XVI.

Problème II.

«Un cylindre, muni d'un piston, contient m_o de vapeur et $M - m_o$ »de liquide à t_o et à p_o. La masse se détend lentement. Quelle quan»tité de chaleur faut-il ajouter ou soustraire du dehors pour que la »masse initiale de vapeur m_o reste constante, et quel travail externe »produit alors la vapeur par suite de cette addition ou de cette sous»traction ?»

Pour résoudre ce problème, prenons l'équation générale II ou :

$$dQ = M\,cdt + d\,(mr) - \frac{mr}{T}\,dt$$

et posons $dm = o$ puisque la condition donnée est $m_o = \text{const.}$

Il en résulte :

$$dQ = M\,cdt + m\,dr - m\,\frac{r}{T}\,dt$$

En substituant à r et à c, les valeurs qui conviennent pour l'eau, l'éther et le sulfide carbonique, intégrant entre T_o et T_1, et réduisant, on a :

$$\text{Éther : } Q = m_o\left(53{,}1683 \log.\frac{T_o}{T_1} + 0{,}0004257\,(T_o^2 - T_1^2)\right)$$
$$- M\,(0{,}329\,(t_o - t_1) + 0{,}00029588\,(t_o^2 - t_1^2))$$

$$\text{Sulfide : } Q = m_o\left(77{,}5811 \log.\frac{T_o}{T_1} + 0{,}00024691\,(T_o^2 - T_1^2)\right)$$
$$- M\,(0{,}235232\,(t_o - t_1)\,0{,}000815\,(t_o^2 - t_1^2))$$

Et pour l'eau en simplifiant :

$$Q = m\,800{,}74 \log.\text{hyp.}\frac{T_o}{T_1} - M\,((t_o - t_1) + 0{,}00002\,(t_o^2 - t_1^2)$$
$$+ 0{,}0000003\,(t_o^3 - t_1^3))$$

Faisons de suite une application numérique de ces équations; supposons qu'on ait à l'origine $m_o = M = 1^k$; c'est-à-dire qu'on opère sur les trois vapeurs sèches ; posons pour les trois cas : $t_o = 100$ et $t_1 = 0°$ et par suite $T_o = 372{,}85$, $T_1 = 272{,}85$.

En effectuant les opérations indiquées, nous avons, pour :

l'eau :	$Q = + 150^{cal.},51$
l'éther :	$Q = - 11,\ 77$
le sulfide carbonique :	$Q = + 15,\ 82$

Ce qui nous apprend que tandis qu'il faudra ajouter $150^{cal},3$ à la vapeur d'eau et $13^{cal},82$ à celle du sulfide, il faudra en retrancher 11,77 à celle de l'éther, *pour empêcher les deux premières de se*

condenser partiellement et la troisième de se surchauffer pendant la détente.

Il est visible que c'est précisément le contraire qui aurait lieu si, au lieu de laisser la vapeur à 100° se détendre jusqu'à 0°, nous la comprimions de 0° à 100° : il faudrait alors soustraire 150^cal.,5 et 15^cal.,81 pour les deux premières vapeurs, et ajouter 11^cal.,77 à celle de l'éther, pour maintenir la saturation.

L'évaluation du travail externe produit est très simple. Remarquons, en effet, que la chaleur que coûte ce travail n'est autre chose que la somme de la chaleur ajoutée ou soustraite du dehors, et de la variation de la chaleur interne ; et comme la vapeur reste saturée pendant toute la durée de l'opération, la variation de la chaleur interne n'est autre chose que la différence des chaleurs internes de la vapeur saturée à T_o et à T_1. On a :

Pour l'eau :	$J_o - J_1 = 576^{cal.},11 - 596^{cal.},78$	$= - 20^{cal.},66$
L'éther :	$86,5 - 124,506$	$= - 38,01$
Le sulfide carbonique :	$82,78 - 90,9$	$= - 17,12$

Il résulte de là :

Eau	$L = 150^{cal.},51 + 20^{cal.},66 = 171^{cal.},17$
Éther	$L = 28,01 - 11,77 = 26,24$
Sulfide	$L = 17,12 + 15,82 = 32,94$

Le travail externe dû à la détente est par suite :

Eau	$F = 425.171,17 = 72747^{D}$
Éther	$F = 425.26,24 = 11152^{D}$
Sulfide	$F = 425.32,94 = 24000^{D}$

Quant aux volumes de nos trois vapeurs avant et après la détente, ils ne sont autre chose que les valeurs de c, et répondent à t_o et à t_1 dans les tables I, II et III.

Les deux problèmes que je viens d'examiner, me semblent bien propres à faire ressortir l'immense progrès que la théorie mécanique de la chaleur a réalisé dans la physique mécanique. A part même l'intérêt intrinsèque qu'ils présentent comme étude des phénomènes physiques et comme solution de questions naguères encore

inabordables, ils ont encore une portée très grande au point de vue tout pratique de la mécanique appliquée dans nos moteurs à feu. J'entrerai à cet égard en temps et lieu dans les détails nécessaires; ici cependant je dois déjà signaler, au moins à larges traits, l'origine de l'utilité si grande de leur solution.

Il existe deux systèmes de machines à vapeur d'eau saturée : ils ne diffèrent que par un détail que l'on croirait et que l'on a cru sans importance. Dans l'un de ces systèmes, le cylindre moteur est garanti simplement du refroidissement externe par une enveloppe isolante en bois (par exemple); dans l'autre, il est placé dans une enveloppe remplie sans cesse de vapeur à la tension de la chaudière, enveloppe recouverte elle-même à la périphérie par une couche isolante. L'emploi de cette *chemise à vapeur* est dû à Watt. Elle semble une complication de construction bien superflue, tellement superflue même, que beaucoup de constructeurs l'ont supprimée, comme nuisible. Eh! bien, l'influence de cette chemise est telle en réalité, que pour une même dépense de vapeur le second système de machine peut donner parfois près de 20 p. °/o de force disponible de plus que le premier. C'est ce qu'ont prouvé les expériences de M. Combes d'abord, et puis les miennes plus tard. (Voyez le *bulletin* 133 *de la Société industrielle de Mulhouse.*)

A quoi donc est due une telle supériorité? A une raison maintenant très claire, autrefois absolument inconnue, et introuvable avec les anciennes données de la physique.

Dans le premier système, la vapeur ne reçoit pas de chaleur additionnelle pendant l'expansion ; elle s'y comporte comme nous l'avons admis dans notre premier problème; dans le second système, au contraire, elle en reçoit; elle s'y comporte, du moins en partie, comme nous l'avons admis dans le second problème.

Traduisons cette différence en nombres. Supposons deux machines à vapeur absolument identiques, à cette différence près que dans la première la vapeur se détend sans addition de chaleur, tandis que dans la seconde, elle reçoit assez de chaleur pour rester saturée sans

traces d'eau condensée. Toutes deux d'ailleurs marchent avec de la vapeur à $6^{at},25$ ou à $T_0 = 160,81 + 272,83$; toutes deux se détendent de $433°,66$ à $312°,85$. Dans chacune 1^{kil} d'eau évaporée nous donne d'abord un volume $e_0 = 0^{m.3},2934$ sous $6^{at},23$ et par conséquent un travail disponible de :

$$6,25.10333^{k}.0,2934 = 18948^{D}$$

Mais voyons la différence du travail des deux espèces de détente.

Dans la première, la masse finale de vapeur est :

$$m_1 = \frac{T_1}{r_1}\left(\frac{r_0}{T_0} + c \log. \frac{T_0}{T_1}\right)$$

Mettant pour r_0 et r_1 les valeurs 493 et 564,8 qui répondent à $433°,9$ et à $312°,85$; posant pour c la valeur moyenne 1,025, nous trouvons pour la valeur très approximative de m_1 :

$$m_1 = 0^{k},81523$$

L'équation IV intégrée entre $533°,7$ et $312°,85$ nous donne donc la valeur de U. On a ainsi, en prenant toujours pour c la valeur moyenne 1,025 :

$$U = -1,025.120,81 + (0,8153.544,09 - 448,27) = 119°,16$$

Le travail fourni par la détente est :

$$119,16.425 = 50643^{D}$$

Le travail total disponible est donc :

$$50643^{D} + 18948^{D} = 69591^{D}$$

Dans la seconde machine, il faudra fournir à la vapeur, pour prévenir toute condensation pendant la détente :

$$Q = 130^{cal.}$$

valeur que nous donne la formule en y mettant les valeurs de T_0, T_1, t_0, t_1.

La chaleur interne de la vapeur à $160°,85$ est 611 ; à $40°$ elle est 584. La perte de chaleur interne éprouvée par la détente est :

$$611 - 584 = 27^{cal.}$$

Il y a donc :

$$130 + 27 = 157^{cal.}$$

qui ont donné du travail externe, et celui-ci a pour valeur :

$$425.157 = 66725^{D}$$

Le travail total disponible est de :

$$66725 + 18948 = 85673^{D}$$

au lieu de 69591ᴰ que nous avait fourni 1ᵏ d'eau vaporisée à 6ᵃᵗ·,25 et détendue de 160,81 à 40°, sans addition de chaleur.

Nous verrons que dans l'application mécanique le problème est plus compliqué que je ne le présente ici. Mais le principe d'action de la chemise à vapeur de Watt est manifeste.

C'est en étudiant cette action comme observateur que j'ai soupçonné le phénomène de condensation que présente la vapeur qui se détend sans addition de chaleur; phénomène dont j'ai ensuite mis l'existence hors de doute en montrant que la vapeur saturée se trouble en effet dès que la détente commence (page 137 du bulletin 133 indiqué plus haut).

Les deux problèmes suivants, très intéressants aussi, ont été résolus entièrement et pour la première fois par Zeuner. Je les laisse tels qu'il les a présentés dans son ouvrage, et en ne les appliquant qu'à la vapeur d'eau, comme exemple particulier.

§ XVII.

Problème III.

« Dans un réservoir se trouvent m^{kil} de vapeur et $(M-m)$ kil.
» d'eau, toutes deux à la température t. Quelle est la quantité de
» chaleur qu'il faut amener du dehors pour porter la température
» à t_1, lorsqu'on maintient le volume du réservoir constant?

» Quelles sont les quantités finales d'eau et de vapeur à cette tem-
» pérature t_1, et quelle est la quantité t_2 nécessaire pour réduire
» toute l'eau en vapeur? »

D'après nos désignations ordinaires le volume initial de la masse est :

$$m\,u_o + M\,w$$

et le volume final est : $m_1\,u_1 + M\,w$

et comme nous voulons que ce volume reste invariable, nous trouvons, en égalant ces deux valeurs :

$$m_1\,u_1 = mu$$

La quantité finale de vapeur est donc, pour une température finale donnée t_1 :

$$m_1 = \frac{u}{u_1} m. \qquad (m_1)$$

L'accroissement de la chaleur interne nous est donné par l'intégrale de l'équation IV :

$$U = m_1 \rho_1 - m \rho + M c (t_1 - t). \qquad (U)$$

Comme, en raison de la constance du volume, il ne se produit aucun travail externe, cette expression nous donne immédiatement la quantité Q de chaleur à amener du dehors, et l'on a $Q = U$. Si, comme nous l'avons admis, la température finale t_1 est connue, et si par conséquent nous connaissons la quantité finale m_1 de vapeur par l'équation (m_1), la substitution de cette valeur m_1 dans l'équation (U) nous donne aussi pour la quantité de chaleur à fournir :

$$Q = m u \left(\frac{\rho_1}{u_1} - \frac{\rho}{u} \right) + M c (t_1 - t). \qquad (A)$$

Ce qui précède n'est applicable qu'au cas où la vapeur qui reste est saturée; la limite de l'emploi de nos formules répond donc à la vaporisation de la totalité de l'eau, c'est-à-dire à $m_1 = M$. Si l'on désigne par t_2 la température qui correspond à ce cas, par u_2 et par ρ_2 les valeurs correspondantes de u et de ρ, l'équation (m_1) nous donne :

$$u_2 = \frac{m}{M} u ; \qquad (u_2)$$

d'où, à l'aide de la méthode de calcul indiquée page 134, on détermine la température t_2. A l'aide de l'équation (U), on détermine alors aussi la quantité de chaleur externe nécessaire :

$$Q_2 = M \rho_2 - m \rho + M c (t_2 - t). \qquad (Q_2)$$

Par une addition plus grande de chaleur, la vapeur se trouverait surchauffée, et l'expression précédente ne serait plus applicable.

Pour mieux préciser notre discussion, admettons que les m^k de vapeur initiale aient été produits à l'aide de la masse M^k d'eau portée d'abord de 0° à $t°$ (ce qui a coûté Mct calories) et puis évaporée sous la pression constante p répondant à la température t (ce

qui a coûté mr calories); il résultera de là que la quantité totale de chaleur nécessaire pour arriver à l'état initial était :

$$Mct + mr$$

ou : $$Mct + m\rho + mApu, \qquad (S)$$

puisque nous avons : $r = \rho + Apu.$

De cette masse nous avons ensuite tiré m_1 kil. de vapeur à la température t, par une nouvelle addition de chaleur faite à volume constant : c'est pour cette production de vapeur seulement que nous avons dépensé la quantité de chaleur donnée par l'équation (U). En ajoutant ensemble les valeurs données par les équations (U) et (S), on a la quantité totale de chaleur Q nécessaire pour la production de m'_1 kil. de vapeur dans les conditions indiquées, ou :

$$Q = Mct_1 + m_1\rho_1 + mApu,$$

ou, puisqu'on a $m_1 u_1 = mu$:

$$Q = Mct_1 + m_1\rho_1 + \frac{p}{p_1} m_1 A p_1 u_1.$$

Si, au contraire, nous avions produit la vapeur dans les conditions posées par la formule de M. Regnault; autrement dit, si nous avions d'abord porté de 0 à t_1 la masse d'eau M, et puis évaporé la quantité m_1 sous une pression constante répondant à t_1, la chaleur totale Q_1 serait, d'après l'équation (S) :

$$Q_1 = Mct_1 + m_1\rho_1 + m_1 A p_1 u_1.$$

Un regard jeté sur ces deux dernières équations nous montre qu'il faut des quantités externes de chaleur différentes pour produire la même quantité de vapeur dans les deux cas; que cette quantité est un peu moindre avec la méthode que nous avons adoptée qu'avec celle à laquelle répondent les données de M. Regnault. Mais nous voyons aussi que la différence de ces quantités totales de chaleur résulte seulement de ce que le travail produit est moindre dans le premier cas que dans le second, car les termes ($Mct_1 + m_1\rho_1$), qui représentent la quantité finale de chaleur contenue dans la masse, sont les mêmes dans les deux équations, et la différence ne dérive que des termes $m_1 A p_1 u_1$ et $\frac{p}{p_1} m_1 A p_1 u_1$, qui sont relatifs au travail.

Si nous voulons qu'à la fin de l'opération la masse entière soit réduite en vapeur saturée à la température t_2, la quantité totale de chaleur nécessaire sera dans les conditions de notre problème, et puisque $m_1 = M$:

$$Q = M\left\{ct_2 + \rho_2 + \frac{p}{p_2} A p_2 u_2\right\}$$

ou puisque ($\rho_2 + ct_2$) représente la quantité J_2 de chaleur contenue dans l'unité de poids de vapeur :

$$Q = M\left\{J_2 + \frac{p}{p_2} A p_2 u_2\right\} \qquad (Q'.)$$

Au contraire, si la production de vapeur a lieu dans les conditions où s'applique la formule de M. Regnault, on a :

$$Q_1 = M\left\{J_2 + A p_2 u_2\right\}$$

Éclaircissons tout ce qui précède par un exemple numérique. Soit $M = 1^{kil}$ la quantité totale de vapeur et d'eau ; soit $m = 0^{kil},22$ le poids de la vapeur, et par suite $M - m = 0^{kil},78$ le poids de l'eau ; soit $t = 100°$, la température qui nous donne 1^{at} pour pression. Nous voulons que, par une addition de chaleur externe, la température soit portée à 120°, et, par suite, la pression à $1^{at},962$.

D'après le tableau I, nous aurons :

$$u = 1,6543 \qquad u_1 = 0,8777$$
$$\rho_1 = 480,42 \qquad A p_1 u_1 = 41,874.$$

L'équation (m_1) nous donne d'après cela, pour la quantité de vapeur finale :

$$m_1 = \frac{1,6543 \; 0,22}{0,8777} = 0^{kil},4146.$$

Le poids final d'eau est donc :

$$M = m_1 = 0^{kil},5854.$$

La chaleur à fournir du dehors sera :

$$Q = 114^{cal},21,$$

puisque nous avons : $\frac{\rho_1}{u_1} = 547,3$ et $\frac{\rho}{u} = 300$

Si, au contraire, nous avions voulu convertir la masse totale d'eau en vapeur sous un volume constant, la température finale se déterminerait comme il suit.

D'après l'équation (u_2) nous avons ici :

$$u_2 = \frac{mu}{M} = 0{,}22 . 1{,}6543 = 0{,}3639$$

et à cette valeur répondent, d'après la table I, la température $t_2 = 152^o{,}22$ et la pression $5^{at.}$

D'après l'équation (Q_2), il faudrait fournir à la masse initiale la quantité de chaleur :

$$Q_2 = 1.455{,}05 - 0{,}22.496{,}21 + 1{,}0225\,(152{,}22 - 100) = 399^{cal.}{,}48.$$

Une plus grande addition de chaleur élèverait, il est vrai, encore davantage la pression et la température, mais suivant une toute autre loi, puisqu'à partir de ce moment la vapeur serait surchauffée.

Si, à la quantité de chaleur que nous venons de trouver, nous ajoutons celle qui est nécessaire pour échauffer d'abord 1^k d'eau de 0° à 100°, et puis pour en vaporiser $0^k{,}22$ sous la pression constante de $1^{at.}$, nous trouvons à l'aide de la table I la chaleur totale :

$$S = 608{,}99 + \frac{1}{5} . 44{,}082 = 617^{cal.}{,}86.$$

Si, au contraire, nous avions porté l'eau de 0° à $t_2 = 152^o{,}22$, pour l'évaporer ensuite totalement sous la pression de $5^{at.}$, la chaleur totale serait :

$$S_1 = 606{,}5 + 0{,}305.152{,}22 = 652{,}93.$$

Les formules ci-dessus s'appliquent naturellement au cas inverse où il y a soustraction de chaleur ou refroidissement par le dehors; ce cas a une importance pratique toute particulière, car c'est son examen qui nous permettra de chercher ce qui se passe dans le condenseur d'une machine à vapeur, en faisant cette seule restriction que le refroidissement soit fait par l'extérieur et n'ait pas lieu à l'aide de l'injection d'eau froide, comme il arrive ordinairement.

L'exemple que nous avons soumis au calcul peut aussi servir à l'étude de ce cas.

Si, dans un condenseur, il se trouve $0^{kil}{,}4227$ de vapeur et $0^{kil}{,}5773$

d'eau à 120°, et si, à volume constant, on soustrait à cette masse $114^{cal},81$, en entourant, par exemple, d'eau froide le réservoir, la température tombera, d'après les calculs ci-dessus, de 120° à 100°, et la pression de $1^{at.}968$ à $1^{at.}$: la quantité finale de vapeur sera $0^{k},22$ et la quantité d'eau $0^{k}, 78$.

Si nous n'avions eu d'abord que 1^{k} de vapeur à $5^{at.}$, et si, à volume constant, nous avions soustrait $399^{cal.}48$, nous aurions obtenu le même état final que dans le cas précédent.

Les résultats de notre problème nous donnent le moyen d'en résoudre un autre assez important qui concerne ce qui se passe, en certains cas, dans les chaudières des machines à vapeur. Si nous supposons l'état du foyer, la production de la vapeur, et le travail de la machine à leur régime normal, nous connaissons la quantité de chaleur que la chaudière reçoit en une seconde par exemple. Si alors nous coupons brusquement la communication de la chaudière avec le cylindre, la production de la vapeur se fait, dès ce moment, à volume constant. Comme la production de chaleur dans le foyer, et par conséquent la chaleur fournie à la chaudière restent à très peu près invariables, nous pouvons calculer l'accroissement par seconde de la température, et par suite de la pression dans la chaudière, à l'aide de l'équation (A), à condition seulement que nous connaissions les quantités de vapeur et d'eau qui se trouvent dans la chaudière au moment où nous avons coupé la communication.

§ XVIII.

Problème IV.

« Dans un réservoir, ou *condenseur*, se trouvent m^{k} de vapeur et » $(M - m^{k})$ d'eau à la température t.

» On injecte μ^{k} d'eau à la température τ.

» La température tombe à t_1.

» Quelle quantité d'eau et de vapeur se trouve dans le condenseur » et quelle quantité d'eau a-t-il fallu injecter? (étant connues toutes » les valeurs autres que μ et m_1).»

(Fig. 8.) Concevons un réservoir A, un condenseur, contenant les quantités m et $M - m$ de vapeur et d'eau à la température donnée t. Ce réservoir est lié au cylindre B par un tuyau C, muni d'un robinet qui permet d'établir ou d'interrompre à volonté la communication des deux capacités. Supposons d'abord le robinet fermé ; dans le cylindre B se trouve la quantité d'eau μ à la température τ, soumise à la pression d'un piston chargé de p_o^k par mètre carré : dans les machines à vapeur la pression p_o qui détermine l'injection n'est autre chose que la pression de l'air externe.

D'après nos désignations habituelles, le volume V de la masse contenue dans le condenseur est :

$$V = mu + Mw. \quad (V)$$

La chaleur interne de cette masse est :

$$U = m\rho + Mct.$$

Le volume de l'eau d'injection du cylindre B est :

$$V_1 = \mu w.$$

Sa chaleur interne est :

$$U_1 = \mu c\tau.$$

La chaleur interne totale de la masse toute entière est donc :

$$U + U_1 = U' = m\rho + Mct + \mu c\tau.$$

Maintenant ouvrons le robinet C jusqu'à ce que toute la quantité μ ait pénétré dans le condenseur. Rappelons une condition expresse, c'est que la température initiale τ soit inférieure à t et que la tension initiale dans le condenseur ne dépasse que peu celle de la pression atmosphérique externe. Fermons le robinet dès que μ est injecté, et cherchons quel est l'état de la masse d'eau et de vapeur dans le condenseur.

Cette masse est $M + \mu$, et il s'y trouve m_1 à l'état de vapeur. En désignant par t_1 la température et par u_1 et ρ_1 les valeurs de u et de ρ qui y correspondent, nous avons pour le volume de la masse :

$$m_1 u_1 + (M + \mu) w,$$

et comme le volume est égal au volume initial du condenseur ou V, on a en égalant avec l'équation (V) :

$$m_1 u_1 + \mu w = mu. \quad (F)$$

C'est une première équation fondamentale.

La chaleur interne de la masse entière est :

$$U'' = m_1 \rho_1 + (M + \mu) c t_1 .$$

Cette chaleur est nécessairement plus grande, comme on va voir, que celle qui répondait à l'état initial et que nous donnait pour U' l'équation (U + U₁).

En effet, pendant toute l'opération, la masse a recueilli du travail externe, car le piston du cylindre B est descendu sous la pression constante p_o. Comme le volume initial de l'eau d'injection était μw et que c'est évidemment là le volume engendré par la course du piston, le travail, exécuté sous la pression p_o et *emmagasiné* par la masse, est : $p_o \mu w$; la quantité de chaleur qui y répond est :

$$q = A p_o \mu w.$$

C'est donc là l'accroissement de la chaleur interne finale de la masse. En utilisant les équations ci-dessus, nous arrivons pour notre problème à une seconde équation fondamentale :

$$m \rho + M c t + \mu c \tau + A p_o \mu w = m_1 \rho_2 + (M + \mu) c t_1$$

équation qui, avec la première (F), nous permet de déterminer les deux inconnues μ et m_1, et par suite de résoudre complètement le problème. La dernière équation en effet peut s'écrire :

$$m_1 \rho_1 + \mu \left(c (t_1 - \tau) - A p_o w\right) = m \rho + M c (t - t_1).$$

L'équation nous donne d'ailleurs :

$$m_1 = \frac{m u - \mu w}{u_1} ;$$

Et si nous introduisons cette valeur de m_1 dans la dernière équation, nous trouvons après quelques réductions :

$$\mu = \frac{m u \left(\frac{\rho}{u} - \frac{\rho_1}{u_1}\right) + M c (t - t_1)}{c (t_1 - \tau) - w \left(A p_o + \frac{\rho_1}{u_1}\right)}$$

A l'aide de cette valeur μ, l'équation (F) nous donne la quantité finale de vapeur m_1 contenue dans le condenseur. Quant à la quantité d'eau, elle a pour valeur : $M + \mu - m_1$. Un exemple particulier va

faire comprendre mieux encore l'usage des expressions précédentes. Supposons que dans le condenseur d'une machine à vapeur il se trouve M^k d'eau et de vapeur et $m=0{,}9$M de vapeur. La tension de cette vapeur est de $\frac{1}{2}$ ^{at}, sa température est, par suite, $t=111°{,}74$. Le calcul nous donne d'abord :

$$u = 1^{m3}{,}1224 \qquad \text{et } \frac{\rho}{u} = 433^{cal}{,}9,$$

Soit $\tau = 12°$, la température de l'eau d'injection soumise à la pression atmosphérique $p_o = 10334^k$; soit $t_1 = 35°$ la température dans le condenseur après l'injection de l'eau. On a par suite, $u_1 = 25{,}541$, et pour la chaleur latente interne : $\rho_1 = 547{,}44$. Il suit de là : $\frac{\rho_1}{u_1} = 21{,}43$. Remarquons encore que nous pouvons admettre, pour la capacité calorifique de l'eau, $c = 1{,}0223$, pour le volume de l'eau : $W = 0^{m3}{,}001$, et enfin pour A, $\frac{1}{425}$; il suit de là :

$$mu\left(\frac{\rho}{u} - \frac{\rho_1}{u_1}\right) = 116{,}69\ \text{M} ; \qquad \text{M}\, c\,(t - t_1) = 78{,}46\ \text{M}$$

$$c\,(t_1 - \tau) = 23{,}52 \qquad w\left(\text{A}\,p_o + \frac{\rho_1}{u_1}\right) = 0{,}05 ;$$

d'où : $\mu = 21{,}1$ M

Il faut donc, dans le cas présent, injecter 21 fois plus d'eau qu'il ne se trouve d'abord de vapeur et d'eau dans le condenseur. L'équation ci-dessus nous donne ensuite pour la quantité de vapeur qui reste dans le condenseur :

$$m_1 = 0{,}038\ \text{M}$$

et pour la quantité d'eau : $\text{M} + \mu = m_1 = 22.062$ M.

Si nous avions admis que toute la masse M renfermée d'abord dans le condenseur ait été de la vapeur, nous aurions trouvé de la même manière pour la quantité d'eau injectée :

$$\mu = 24{,}07\ \text{M}$$

pour la quantité finale de vapeur :

$$m_1 = 0{,}043\ \text{M}$$

et enfin pour la quantité d'eau finale : 24,028 M.

Dans l'application de notre équation à la détermination de la quantité d'eau d'injection dans les machines à vapeur à condensation, nous pouvons toujours négliger le terme :

$$W\left(A p_0 + \frac{\rho_1}{u_1}\right),$$

parce qu'il est très petit. On arrive ainsi, pour la quantité d'eau injectée, à l'expression plus simple :

$$\mu = \frac{mu\left(\frac{\rho}{u} - \frac{\rho_1}{u_1}\right) + \mathrm{M}c(t - t_0)}{c(t_1 - t_0)}$$

Le numérateur de cette fraction ne représente d'ailleurs rien autre chose que la quantité de chaleur qu'il faudrait soustraire à la masse M pour faire tomber la température de t à t_1, sans changement de volume : c'est ce que nous apprennent l'étude du problème III et l'équation qui y est relative.

A peine est-il nécessaire de faire remarquer que, dans les calculs précédents, pour la détermination de la quantité d'eau d'injection dans les machines à condensation, j'ai suivi une voie essentiellement différente de celle qu'on a suivie jusqu'ici. Sans entrer dans une comparaison approfondie, je rappellerai simplement que les anciennes formules reposent sur des suppositions qui sont entièrement inacceptables, d'après les principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur. *(Traduit de Zeuner.)*

Je passe à deux autres problèmes qui me semblent de nature à intéresser particulièrement le lecteur et qui serviront de transition naturelle à l'étude de la vapeur surchauffée.

§ XIX.

Problème V.

«D'une chaudière à vapeur tenue à la pression et à la température «constantes p_0 et t_0, et par un robinet convenablement placé, on «laisse échapper une masse de vapeur m_0 mêlée à une masse «$(\mathrm{M} - m_0)$ de liquide, qu'on reçoit dans un réservoir où le mélange

»est tenu à pression p_1 et à température t_1 constantes aussi. On de-
»mande quelle est la proportion de liquide et de vapeur après cette
»détente brusque, si l'on ne soustrait ou n'ajoute pas de chaleur du
»dehors.»

D'après le seul énoncé de ce problème, on voit qu'il concerne un des cas les plus fréquents de la physique et de la mécanique appliquées. Je crois donc devoir l'examiner avec soin et dans ses détails.

Il va nous être facile tout d'abord de lui donner une forme qui le fasse en quelque sorte parler aux yeux et qui en rendra la résolution beaucoup plus facile.

(*Fig.* 11.) Au lieu de laisser notre mélange M tomber immédiatement de la pression p_0 à la pression p_1, faisons le passer, sans changement de pression dans un cylindre vertical (que j'appellerai A) à parois *imperméables au calorique*, où se meuve sans frottement un piston chargé de manière à faire précisément équilibre à p_0. La section de ce cylindre étant s, le piston va s'élever à une certaine hauteur h telle qu'on aura $hs = (M - m_0) w_0 + m_0 e_0$ et w_0 étant toujours les volumes de l'unité de poids de vapeur et de liquide à t_0 et à p_0. Le travail exécuté par la vapeur sera :

$$p_0 sh = p_0 ((M - m_0) w_0 + m_0 e_0)$$

Sans rien changer à la charge du piston, mettons à l'aide d'un robinet le bas du cylindre en communication avec un vase *vide* dont les parois, *perméables au calorique*, soient tenues à zéro et dont le volume soit MW (W étant toujours le volume de l'unité de poids de liquide à 0°). Le piston va descendre lentement ; la vapeur se condensera toute entière, et pour opérer cette condensation, il faudra soustraire par les parois du condenseur une quantité de chaleur qui aura évidemment pour valeur :

$$Q_0 = U_0 + A p_0 ((M - m_0) w_0 + m_0 e_0)$$

U_0 étant la chaleur interne du mélange.

Procédons autrement. Au lieu de mettre le cylindre plein de vapeur et de liquide en rapport avec le condenseur, mettons le à l'aide d'un robinet de jonction en communication avec un second cylindre

11.

vertical (que j'appellerai B) dont les parois soient aussi *imperméables au calorique*, et dans lequel se meuve sans frottement un piston chargé de manière à ce qu'on ait :

$$p_1 = \frac{P}{s'}$$

s' étant la section et P la charge. Il est évident que dans cette nouvelle disposition notre mélange M va passer brusquement de la pression constante p_o à la pression constante aussi p_1, absolument comme si nous le laissions échapper immédiatement de la chaudière dans un vase tenu à p_1. Le piston de A descendra, celui de B montera lentement, si nous n'ouvrons qu'en partie le robinet de jonction, et lorsque tout aura passé en B, le piston se sera élevé à une certaine hauteur h' telle qu'on aura :

$$h' s' = (M - m_1)\, w_1 + m_1 e_1$$

Le travail externe exécuté par la vapeur en B sera donc :

$$p_1 h' s' = p_1 ((M - m_1)\, w_1 + m_1 e_1)$$

Si maintenant nous mettons à son tour le bas du cylindre B en communication avec un vase vide de volume MW, dont les parois soient tenues à zéro, le piston B descendra lentement; et pour tout condenser à 0°, il faudra soustraire une quantité de chaleur qui aura pour expression :

$$Q_1 = U_1 + A p_1 ((M - m_1)\, w_1 + m_1 e_1)$$

U_1 étant la chaleur interne de la masse M à p_1 et à t_1. Comme nous n'avons recueilli aucun travail externe, nous avons évidemment : $Q_o = Q_1$, ou :

$$U_o + A p_o ((M - m_o)\, w_o + m_o e_o) = U_1 + A p_1 ((M - m_1)\, w_1 + m_1 e_1)$$

Mais les valeurs de U_o et de U_1 sont connues, puisque celles de p_o, p_1, t_o et t_1, sont données ; elles ont pour expression :

$$U_o = M \int_o^{t_o} c dt + m_o \rho_o$$

$$U_1 = M \int_o^{t_1} c dt + m_1 \rho_1$$

Il vient donc en définitive :

$$M\int_{0}^{t_0} cdt + m_0\rho_0 + Ap_0\left((M-m_0)\,w_0 + m_0 e_0\right)$$

$$= M\int_{0}^{t_1} cdt + m_1\rho_1 + Ap_1\left((M-m_1)\,w_1 + m_1 e_1\right)$$

Cette égalité se simplifie aisément, en remarquant que :

$$Ap_0\left((M-m_0)\,w_0 + m_0 e_0\right) = A\left(M p_0 w_0 + m_0 p_0 u_0\right)$$

$$Ap_1\left((M-m_1)\,w_1 + m_1 e_1\right) = A\left(M p_1 w_1 + m_1 p_1 u_1\right)$$

$$M\left(\int_{0}^{t_0} cdt - \int_{0}^{t_1} cdt\right) = M\int_{t_0}^{t_1} cdt$$

Il vient, en effet, ainsi :

$$M\int_{t_0}^{t_1} cdt + m_0\rho_0 + MAp_0 w_0 + m_0 Ap_0 u_0 = m_1\rho_1 + MAp_1 w_1$$
$$+ m_1 Ap_1 u_1$$

Mais $(\rho_0 + Ap_0 u_0) = r_0$ et $(\rho_1 + Ap_1 u_1) = r_1$; on a donc :

$$\left(M\int_{t_0}^{t_1} cdt + m_0 r_0 + MA\left(p_0 w_0 - p_1 w_1\right)\right) : r_1 = m_1$$

ou, encore plus simplement, en remarquant que $AM\,(p_0 w_0 - p_1 w_1)$ est toujours très petit par rapport aux termes précédents :

$$\left(M\int_{t_1}^{t_0} cdt + m_0 r_0\right) : r_1 = m_1$$

Notre problème est ainsi complètement résolu.

Donnons-nous pour condition que le mélange M en passant de p_0 à p_1, doive se réduire totalement en vapeur ; on a par suite $m_1 = M$ et il vient :

$$\left(M\int_{t^0}^{t_1} cdt + m_0 r_0\right) : r_1 = M$$

d'où :

$$m_0 = M\left(r_1 - \int_{t_0}^{t_1} cdt\right) : r_0$$

Telle est donc la quantité de liquide que doit entraîner une vapeur conque qui s'échappe d'une chaudière à pression constante p_0

et qui tombe subitement à une pression constante p_1, pour que la totalité du mélange se réduise en vapeur saturée à t_1 et à p_1.

Prenons pour premier exemple l'eau et sa vapeur. Supposons que la pression constante dans la chaudière soit de 5$^{at.}$ et que le mélange M se précipite de la chaudière *dans l'atmosphère* ou tombe de 5$^{at.}$ à 1$^{at.}$. Nous avons ici :

$$t_0 = 152,2,\ t_1 = 100°,\ r_0 = 499,13,\ r_1 = 536,5$$

et la valeur moyenne de c est 1,0224 ; nous pouvons prendre aussi $w_0 = w_1 = 0,00106$; il résulte de là :

$$m_0 = M\,(536,5 - 1,0224\,(152,2 - 100) : 499,3 = 0,9674\,M$$

ou en faisant $M = 1^k$

$$m_0 = 0^k,9674$$

Ainsi, il faut que la vapeur à 5$^{at.}$ entraîne 3,26 p. % d'eau pour se réduire en vapeur sèche, mais saturée, à 1$^{at.}$, lorsqu'elle se précipite d'une chaudière à 5$^{at.}$ en plein air. Il est clair que si elle en contient moins, *elle se surchauffe :* je reviendrai bientôt sur ce fait remarquable.

Prenons pour exemple l'éther sulfurique; supposons que sa vapeur, tenue à la pression constante 10$^{at.}$,16, se précipite dans un espace où elle tombe à 1$^{at.}$,19. Nous avons ici :

$$t_0 = 120°,\ t_1 = 40°,\ r_0 = 72,26,\ r_1 = 89,48$$

et :

$$\int_{40}^{120} c dt = (0,529\,(120 - 40) + {}^1/_2\,(0,000592\,(120^2 - 40^2)) = 51,4$$

Nous pouvons prendre aussi $w_0 = w_1 = 0,00165$ (Exp. de M. Pierre). D'où il résulte :

$$m_0 = M\left(59,48 - 51,4 - \frac{(10,16 - 1,19)\,10333.0,00165}{432}\right) : 72,26$$
$$= M\,0,49$$

Ce qui nous apprend qu'il faut que la vapeur d'éther entraîne presque son poids de liquide *pour ne pas se surchauffer* en tombant de 10$^{at.}$,10 à 1$^{at.}$,16.

§ XX.

Problème VI.

« Les données premières étant les mêmes que dans le problème « précédent, on demande quelle est la vitesse d'écoulement et quel « est l'état physique du mélange M à l'orifice d'écoulement? »

Cette belle question a été résolue tout récemment et de la manière la plus originale par Zeuner. Les détails que j'ai donnés dans le problème précédent me permettent d'aborder immédiatement celui-ci, et de lui donner une forme claire et concise.

Nous avons vu que le mélange M qui s'écoule sous la pression constante p_0 d'un cylindre A dans un cylindre B où la pression est devenue p_1, se trouve rigoureusement dans les mêmes conditions que s'il s'écoulait d'une chaudière à p_0 dans un réservoir à p_1. Le piston de A en descendant donne un travail $p_0 v_0$, v_0 étant le volume engendré; celui de B en montant reçoit un travail $p_1 v_1$, v_1 étant aussi le volume engendré; mais au moment où le mélange passe de A en B, son volume s'élève de v_0 à v_1. Le travail total représenté par les molécules au moment où elles ont atteint leur maximum de vitesse est donc nécessairement :

$$\left(p_0 v_0 - p_1 v_1 + \int_{v_0}^{v_1} p dv\right) M$$

Si nous désignons par Z cette vitesse maxima, ce travail total a aussi pour expression $\frac{Z^2}{2g}$, et l'on a l'égalité :

$$Z^2 = 2g\left(p_0 v_0 - p_1 v_1 + \int_{v_0}^{v_1} pdv\right)$$

En mettant cette équation sous la forme équivalente :

$$Z^2 = 2g \int (pdv - d(pv))$$

et, en différentiant, on a :

$$\frac{d.Z^2}{2g} = -vdp$$

Mais en désignant par m la valeur que prend à chaque instant la

masse de vapeur, on a, en conservant d'ailleurs toutes nos désignations habituelles,

$$v = me + (\mathrm{M} - m)\, w = mu + \mathrm{M}\, w$$

ou simplement :

$$v = w + mu$$

en faisant $\mathrm{M} = 1^k$. Il vient ainsi :

$$\frac{d.\,\mathrm{Z}^2}{2g} = -(w + mu)\, dp = -\, mu\left(\frac{dp}{dt}\right) dt - w dp$$

en remarquant que p est une fonction immédiate de t. Dès le début de ce chapitre, nous sommes arrivés, pour toute vapeur saturée, à la relation :

$$u\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{r}{\mathrm{AT}}$$

En substituant cette valeur dans l'équation ci-dessus, elle devient :

$$\mathrm{A}d.\,\frac{\mathrm{Z}^2}{2p} = -\frac{mr}{\mathrm{T}}\, dt - \mathrm{A}\, w dp$$

Mais w en général varie si peu entre les limites t_0 et t_1 où nous pouvons faire nos expériences, qu'on a sensiblement $w = \mathrm{W}$ ou $w = \text{const.}$ Il en résulte :

$$\mathrm{Z}^2 = -\frac{2g}{\mathrm{A}} \int_{t_0}^{t_1} \frac{mr}{\mathrm{T}}\, dt + \mathrm{W}\,(p_0 - p_1)$$

ou en se rappelant que $\frac{1}{\mathrm{A}} = 425^{\mathrm{D}}$ et $2g = 19^{\mathrm{m}},6176$

$$\mathrm{Z}^2 = 84748\left(\mathrm{W}\,(p_0 - p_1) - \int_{t_0}^{t_1} \frac{mr}{\mathrm{T}}\, dt\right)$$

L'une des équations principales de la théorie mécanique, appliquée aux vapeurs saturées, nous donne :

$$\frac{mr}{\mathrm{T}}\, dt = cdt + d.\, mr - d\mathrm{Q}$$

$d\mathrm{Q}$ étant la quantité de chaleur fournie à la masse M pendant l'expansion. Si nous prenons le cas le plus simple, celui où l'on n'ajoute

ni ne soustrait de chaleur à cette masse pendant l'écoulement de A en B, il en résulte $dQ = 0$, et par conséquent :

$$\int_{t_o}^{t_1} \frac{mr}{T}\, dt = \int_{t_o}^{t_1} c dt + m_o r_o - m_1 r_1$$

En substituant cette valeur dans l'équation de la vitesse à l'orifice, elle devient :

$$Z^2 = 84748 \left(W(p_o - p_1) + \int_{t_o}^{t_1} c dt + m_o r_o - m_1 r_1 \right)$$

L'équation :

$$dQ = c dt + d.(mr) - \frac{mr}{T}\, dt$$

peut se mettre sous la forme :

$$dQ = c dt + T\, d.\left(\frac{mr}{T}\right)$$

qui, pour $dQ = 0$, nous donne :

$$\frac{m_1 r_1}{T_1} = \frac{m_o r_o}{T_o} + \int_{t_o}^{t_1} c \frac{dt}{T} \text{ d'où } m_1 = \frac{T_1}{r_1} \left(\frac{m_o r_o}{T_o} + \int_{t_o}^{t_1} \frac{c dt}{T} \right)$$

Ce qui donne enfin pour Z^2 :

$$Z^2 = 84748 \left(\frac{m_o r_o (t_o - t_1)}{T_1} + \int_{t_o}^{t_1} c dt - T_1 \int_{t_o}^{t_1} \frac{c dt}{T} + W(p_o - p_1) \right)$$

Pour le cas où l'on a primitivement $m_o = M$, c'est-à-dire où la vapeur est sèche, mais saturée, on a encore plus simplement :

$$Z^2 = 84748 \left(\frac{r_o (t_o - t_o}{T_o} + \int_{t_o}^{t_1} c dt - T_1 \int_{t_o}^{t_1} \frac{c dt}{T} \right)$$

puisque $W(p_o - p_1)$ est toujours une fraction négligeable.

Telle est l'expression remarquable à laquelle conduit la théorie mécanique de la chaleur, pour la vitesse d'écoulement d'une vapeur saturée et sèche qui passe d'une pression constante p_o à une autre

constante aussi p_1. En appliquant cette équation à la vapeur d'eau, et en admettant $p_2 = 1^{at.}$, Zeuner a trouvé les résultats suivants pour la vitesse de la vapeur saturée qui s'échappe d'une chaudière à p_0.

p_0	Z	p_0	Z
2	482	8	835
3	607	9	858
4	682	10	879
5	734	11	897
6	775	12	913
7	809		

Mais l'analyse mathématique permet de pénétrer dans des détails encore plus intimes du phénomène physique.

L'équation :

$$dQ = cdt + d.mr - \frac{mr}{T}dt$$

en y posant $dQ = 0$, en intégrant et en faisant $m_0 = M = 1^k$ nous a donné :

$$m_1 = \frac{T_1}{r_1}\left(\frac{r_0}{T_1} + \int_{t_0}^{t_1} \frac{cdt}{T}\right)$$

En adoptant par c la formule donnée par M. Regnault, et en prenant comme exemple $p_0 = 12^{at.}$ et par suite $t_0 = 188,4$, on trouve :

$$\int_0^{188,4} c\,\frac{dt}{T} = 0,5315 \text{ et } \int_0^{100} c\,\frac{dt}{T} = 0,31354$$

A ces températures 188°,4 et 100°, on a $r_0 = 472,9$ et $r_1 = 536,5$.

Il résulte de là, tout calcul fait :

$$m_1 = 0,864$$

Que signifie ce nombre? Il nous apprend que quand la vapeur d'abord saturée, mais sèche, a atteint sa vitesse maxima en tombant de $12^{at.}$ à $1^{at.}$, il s'y est condensé $1^k - 0,862 = 0^k,136$ d'eau. Lorsqu'ensuite cette vapeur a perdu sa vitesse en chocs et en frottement dans le réservoir à $p_1 = 1^{at.} = \text{const.}$, non seulement cette

quantité $0^k,136$ s'évapore, mais la vapeur se surchauffe considérablement et atteint, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la température de 155°. Et que l'on ne croie point qu'il s'agisse ici de pures spéculations théoriques. L'expérience confirme en effet, admirablement, les résultats de l'analyse. C'est à l'orifice même que la vitesse d'écoulement est la plus grande possible; c'est donc là que la vapeur renferme le poids d'eau $0^k,136$: aussi quand on observe un jet de vapeur sèche et saturée qui, sous une pression constante, s'élance dans l'atmosphère ou tombe de p_o à $1^{at.}$, *on aperçoit parfaitement un cône trouble dont la pointe est dirigée en avant et qui, à sa base, a le diamètre de l'orifice.* Au-delà du cône, la vapeur est diaphane comme l'air.

CHAPITRE III.

THÉORIE DES VAPEURS SURCHAUFFÉES.

§ I.

Une vapeur saturée est un gaz qui se trouve dans un état moléculaire tel qu'on ne peut, sous une pression donnée, lui enlever de calorique, sans qu'une portion du corps ne passe à l'état liquide.

Une vapeur surchauffée est un gaz auquel on peut, au contraire, soustraire de la chaleur sans le liquéfier.

Une vapeur saturée, soumise à une pression constante, se condense sans se refroidir, lorsqu'on lui enlève de la chaleur.

Une vapeur surchauffée, soumise aussi à une pression constante, se refroidit au contraire, lorsqu'on lui enlève de la chaleur.

Parmi les corps qu'on appelle gaz, il en existe plusieurs qui peuvent être liquéfiés à l'aide d'une pression et d'un refroidissement convenables : tels sont l'acide sulfureux, l'acide carbonique, le cyanogène, l'ammoniaque, etc., etc. Personne ne peut plus douter que les gaz ne soient, sans aucune exception, dans le même cas. Tous les gaz qu'on a pu liquéfier arrivent, par un refroidissement suffisant, à un état tel que, la pression restant constante, on ne peut plus soustraire de chaleur sans les liquéfier en partie ; à partir de ce moment, la température ne varie plus, et la soustraction ne produit plus qu'une condensation de plus en plus complète.

Les gaz appelés permanents ne sont donc que des vapeurs surchauffées considérablement au-dessus du point de saturation, et que l'on n'a pas encore pu amener à ce point par les moyens dont nous disposons.

Si nous pouvions vivre dans un milieu qui serait à 150° ou 200° au-dessous de notre zéro du thermomètre, l'oxigène, l'hydrogène, l'azote, se comporteraient probablement comme la vapeur d'eau dans

le milieu où nous nous trouvons actuellement. Au contraire, si nous ne pouvions vivre que dans un milieu qui serait à 400° au-dessus de zéro, la vapeur d'eau de 1[at.] à 5[at.] serait, pour nous, un gaz permanent.

La distinction qu'on faisait autrefois entre les vapeurs et les gaz était fausse, en ce sens qu'elle tendait à établir une différence générique entre des corps d'une même famille, dont les propriétés physiques et générales ne sont modifiées que par la quantité plus ou moins grande de calorique qu'ils représentent à un moment donné. Elle est au contraire utile, pourvu qu'on la limite bien et qu'on se rappelle son origine : elle ne sert alors plus qu'à accentuer, d'une façon très correcte, deux manières d'être d'un même corps, déterminées exclusivement par la quantité absolue et actuelle de chaleur interne de ce corps.

Je dis que cette distinction, ainsi comprise, est utile.

Les beaux travaux de Clausius sur la vapeur d'eau, complétés et développés encore par celui de Zeuner, nous apprennent, en effet, que les lois si simples qui s'appliquent aux gaz types (l'air, par exemple, dans le milieu où nous vivons), ne conviennent plus, en aucune façon, à la vapeur d'eau saturée. Ainsi les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, exprimées dans l'équation :

$$p_1 = P_0 \frac{V_0}{v_1} \cdot \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}$$

qui s'appliquent, au moins approximativement à l'air, ne sont plus suffisamment approximatives pour la vapeur. Tous les travaux qu'on avait faits pour déterminer les volumes de la vapeur sont donc inexacts par ce motif. Ce serait, par suite, à tort que l'on supprimerait une dénomination particulière pour des corps gazeux qui diffèrent aussi considérablement les uns des autres ; il faut seulement se rappeler que les mots *vapeur saturée* et *gaz parfait* désignent deux états extrêmes d'un même corps, l'un inférieur, l'autre supérieur, et que le terme de *vapeur surchauffée* indique la transition qu'une addition de calorique produit de l'un de ces états à l'autre.

D'après ce qui précède, on doit s'attendre à voir les propriétés particulières de telle ou telle vapeur, de la vapeur d'eau, par exemple, se transformer graduellement par la surchauffe en celles d'un gaz permanent ou approximativement parfait. C'est en effet ce qui se vérifie de la manière la plus complète et à un si haut degré, que nous sommes désormais en droit de rejeter comme fausse toute proposition tendant à établir une démarcation définitive entre les qualités génériques des divers corps gazeux.

§ II.

L'état de vapeur saturée et l'état de gaz sont, disons-nous, deux limites extrêmes que peut occuper un même corps, et qui ne dépendent que du plus ou du moins de chaleur que ce corps renferme sous une même pression.

La théorie mécanique a fixé, de la manière la plus satisfaisante, les principales propriétés des corps, sous le premier de ces états. Les données qu'elle a fournies à cet égard, pourront être modifiées dans l'avenir quant aux valeurs numériques particulières, mais non quant aux principes mêmes d'où dérivent ces valeurs.

En considérant les gaz appelés permanents comme des vapeurs infiniment surchauffées, comme des gaz parfaits, la théorie mécanique a de même fixé les propriétés fondamentales qui font les attributs des corps supposés arrivés à cet état-limite supérieur ; c'est ce que nous verrons dans le chapitre suivant.

On conçoit combien il serait essentiel, au point de vue de la mécanique appliquée comme de la philosophie naturelle, d'établir un trait d'union mathématique entre ces deux limites inférieures et supérieures, qui permît de connaître les principales propriétés d'un corps à l'état de surchauffe incomplète, sans avoir à étudier directement tous les degrés intermédiaires.

C'est à quoi nous allons parvenir de la manière la plus simple, la plus élémentaire et la plus générale, en partant de deux propositions fondamentales que je vais démontrer.

§ III.

Proposition I.

Lorsqu'une vapeur quelconque saturée mais sèche se précipite d'un réservoir où elle est tenue à la pression constante p_0 dans un autre où elle est tenue à la pression constante p_1, elle se surchauffe toujours et sa température après la détente brusque est supérieure à celle qui répond à la pression p_1.

(Fig. 9.*)* Concevons deux cylindres verticaux A et B de sections s et $S > s_1$ fermés par le bas, ouverts par le haut, à parois imperméables au calorique, dans lesquels se meuvent deux pistons a et b, dont les tiges à crémaillères sont rendues solidaires par une roue dentée : supposons nuls les frottements des pistons, etc. ; relions le bas des cylindres par un tube muni d'un robinet r.

Le piston a étant au haut de sa course, b étant au bas et le robinet r étant fermé, supposons que A renferme un poids $M = 1^k$ d'une vapeur quelconque saturée à p_0 et à t_0. Ouvrons partiellement le robinet r. La vapeur à p_0 trouvant un espace plus grand à occuper, va y tomber à une certaine pression p_1, et comme les pistons se font mutuellement équilibre, on aura :

$$p_0 s = p_1 S$$

a descendra, b montera avec une vitesse qui dépendra de l'ouverture du robinet et que nous supposerons très-petite, pour n'avoir point à nous occuper de la force vive acquise par les pistons et la roue.

Remarquons qu'en raison de la dépendance réciproque des pistons le travail opéré par la descente de a est constamment égal au travail rendu par l'ascension de b. Le travail externe est donc nul d'un bout à l'autre de l'opération et par conséquent la chaleur interne totale U_0 reste invariable aussi. En A et au commencement de l'opération, cette chaleur interne avait pour expression :

$$\int_0^{t_0} c dt + \rho_0 = J_0$$

c étant la capacité vulgaire du liquide et ρ_0 la chaleur dépensée en travail interne pour évaporer $M = 1^k$ à partir de t_0 et sous la pression p_0. Lorsque la vapeur a passé entièrement en B, son volume s'est accru dans le rapport de s à S. Désignons-le par E_1. Si la vapeur était saturée en B, sa chaleur interne serait J_2 et aurait pour expression :

$$\int_0^{t_2} c dt + \rho_2 = J_2$$

t_2 et ρ_2 étant les valeurs répondant à $E_1 = e_2$. Mais comme J_2 est nécessairement plus petit que J_0, quelle que soit la vapeur et comme d'un autre côté la chaleur interne U_0 est invariable, on a :

$$U_0 = \int_0^{t^0} c\, dt + \rho_0 = \int_0^{t_2} c dt + \rho_2 + \alpha$$

α étant l'excès de U_0 sur J_2. Désignons par C la capacité vulgaire à volume constant de la vapeur, capacité que pour plus de généralité je suppose *variable* (et nous verrons qu'en thèse générale elle l'est en effet). Nous aurons :

$$\int_{t_2}^{\theta} C\, d\theta = \alpha = \int_{t_0}^{t_2} c\, dt - (\rho_2 - \rho_0)$$

Il résulte de là que θ ou la température que prend la vapeur par son passage brusque de p_0 à $p_1 < p_0$ est toujours supérieure à la température de saturation qui répond au volume $E_1 = e_2$ qu'elle occupe après l'expansion. En d'autres termes, *la vapeur qui passe brusquement d'une pression p_0 à une autre $p_1 < p_0$ se surchauffe toujours*. C'est ce que M. Clausius a démontré depuis longtemps, mais par une toute autre voie que celle que je viens de suivre, et c'est ce que mes propres expériences ont depuis longtemps aussi mis hors de doute au point de vue de l'observation directe des phénomènes. Je désignerai désormais par la lettre minuscule θ et sous le nom de *surchauffe spontanée* la température centigrade, et mesurée à partir du point de glace fondante, que prend ainsi une vapeur qui se détend brusquement d'une pression à une autre plus

faible, sans donner de travail externe; je désignerai par τ cette même température mesurée à partir du 0 absolu, ou égale à $\theta + 272°,85$.

Nous verrons ailleurs quelle est l'expression rationnelle de θ pour une chute de pression $p_1 < p_0$. Occupons-nous ici de sa détermination expérimentale.

§ IV.

Celle-ci, évidemment, ne peut concerner que des cas particuliers. C'est tout naturellement *la vapeur d'eau* que j'ai choisie en tout premier lieu, comme sujet d'étude. Voici comment j'ai conduit ces expériences, très-simples en apparence et des plus difficiles en réalité.

(Fig. 10.) La vapeur, produite sous une pression constante qui pouvait être portée jusqu'à 16^{at}, était amenée par un gros tuyau en cuivre dans l'appareil suivant :

aabb tube vertical muni à la base *aa* d'un robinet purgeur; à la base *bb* est soudé un tube *tt* en cuivre mince, ouvert en haut et fermé en bas pour recevoir un thermomètre.

ccdd tuyau en fonte de 1^{m} de longueur, horizontal, au-dessous duquel se trouvent disposés une vingtaine de becs à gaz d'éclairage; *eeff* gros tuyau vertical en cuivre dans lequel s'en trouvent trois autres: 1°. l'un *mmnn*, concentrique, soudé en *nn* à la base *ff*, ouvert en *mm*; 2°. l'autre *t't'*, concentrique aussi, soudé à la base *ee*, ouvert en haut et fermé en bas, pour recevoir un second thermomètre; 3°. enfin un troisième, *ll*, muni au haut d'un robinet, soudé à la base *ee*, ouvert par en bas et pénétrant dans l'espace annulaire compris entre *eeff* et *mmnn* presque jusqu'au fond *ff*. Ce fond est percé au centre d'une ouverture d'environ 0^{m},0015 de diamètre.

Ainsi que l'indique la figure, la tête du tuyau *eeff* pénètre à frottement dans deux caisses cubiques et concentriques *pppp* et *ssss* en bois de sapin. La caisse interne est percée d'une ouverture par laquelle la vapeur passe librement dans l'espace compris entre *ssss* et *pppp*, cette dernière est percée elle-même d'une large ouverture à laquelle est fixée un tuyau par lequel la vapeur est conduite hors de l'appartement. Dans l'intérieur de *ssss* se trouve vis-

à-vis l'ouverture du tuyau de cuivre un petit disque en bois *yy* contre lequel se brise le jet de vapeur ; le réservoir du thermomètre *t''t''* est ainsi à l'abri des chocs de la vapeur, et indique la température réelle de celle-ci ; un manomètre à siphon indique la pression interne p_1.

Lorsque l'expérience se faisait avec de la vapeur surchauffée, le tuyau *eeff* se trouvait dans la position indiquée par la figure ; lorsqu'on opérait sur de la vapeur saturée, on faisait décrire une demi-circonférence à *eeff*, de manière à ce que la base *ff* se trouvât en haut avec les deux caisses ; un second robinet purgeur permettait alors d'évacuer l'eau qui se rassemblait en *ee*.

1°. Le thermomètre *tt* indiquait la température de la vapeur saturée à p_0. Un manomètre indiquait directement p_0, de sorte qu'un de ces instruments contrôlait l'autre.

2°. Le thermomètre *t't'* indiquait, en cas de surchauffe, la température qu'avait la vapeur à l'instant même où elle allait s'échapper. Pendant ce genre d'expériences, on faisait constamment sortir de la vapeur par le robinet *l*, de sorte que tout le tube interne se trouvait entouré de vapeur surchauffée à la même température. Ce thermomètre devenait inutile avec la vapeur saturée, puisque *tt* indiquait la température maxima et que la pression ne pouvait varier de *aa* en *ff*. Je retournais dans ce cas l'appareil, afin que nulle trace d'eau ne pût couler du haut en bas ; aucune condensation ne pouvait non plus se faire en *mmnn*, puisque ce tube était entouré de vapeur à la même pression.

3°. Ainsi que je l'ai dit, le disque *yy* garantissait le thermomètre contre les chocs directs de la vapeur. Je me suis assuré, d'ailleurs, que la température était toujours la même dans toutes les parties de la boîte.

4°. L'usage des deux caisses concentriques suffisait parfaitement pour éviter la perte externe de chaleur qu'autrement la vapeur détendue eût inévitablement éprouvée. A la fin d'expériences où la température en *ssss* s'était élevée, par exemple, jusque 240°, et lorsqu'il

n'y avait plus de vapeur du tout dans les caisses, le thermomètre ne tombait que de 1° à peine par 5 minutes et au bout de 24 heures d'arrêt, il marquait quelquefois encore près de 60°.

5°. Le manomètre destiné à indiquer la pression à laquelle tombait la vapeur était à peu près superflu : en raison de la grandeur des deux orifices w et xx, et la pression interne différait à peine de 0^m,005 de celle qu'indiquait le baromètre. Je cite d'abord les résultats qu'a donnés la vapeur saturée.

PRESSION p_0.	TEMPÉRATURE t_0.	SURCHAUFFE θ.
—	—	—
15at.	198,8	157,8
14	195,52	156,7 ?
13	192,08	155,58
12	188,41	153,4 ?
11	184,5	152,5
10	180,31	151,8 ?
9	175,77	149,57
8	170,81	147 ?
7	165,34	144,1
6	159,22	141,7 ?
5	152,22	137,72
4	144	133 ?
3	133,91	128,4
2	120,6	115 ?

Les nombres marqués ? sont moins certains que les autres.

Je suis très porté à croire que ces valeurs de θ ne sont pas absolument correctes puisque, quoiqu'on fasse, la vapeur simplement saturée emporte toujours de l'eau en poussière ; j'ajouterai cependant que j'ai toujours trouvé les mêmes chiffres, que l'orifice d'échappement fût grand ou petit, et que par suite l'ébullition fût très vive ou modérée dans la chaudière. En un mot, si comme je le suppose, et comme ce que je dirai à cet égard dans le Livre

quatrième le prouve, il y a effectivement de l'eau d'entraînée, il est certain que la quantité est invariable pour une même pression, lorsqu'on opère avec les précautions convenables. Dans mes premières expériences sur ce sujet, j'avais trouvé par exemple que la vapeur d'eau se refroidit de 15°, lorsqu'elle tombe de 5at. à 1at. : c'est le même nombre que j'ai retrouvé tout récemment avec un appareil dont le débit absolu en vapeur était à peine le dixième de celui de mon premier.

Voici maintenant les expériences qui concernent la vapeur d'eau surchauffée.

PRESSION p_0	TEMPÉRATURE T_0	SURCHAUFFE θ_1
—	—	—
13at.	200	166
»	205	171,5
»	210	177
10at.	208	183
»	242	223
8	242	229
7	244	233
6	246	237
5	246	238,5

Nous verrons bientôt quelle est l'importance de toutes ces données expérimentales dans la théorie de la vapeur d'eau. Il serait vivement à désirer que ce genre d'expériences fût étendu à d'autres vapeurs.

§ V.

Proposition II.

Lorsqu'une vapeur quelconque, saturée, mais sèche, se précipite d'un réservoir où elle est tenue à une pression constante p_0 dans un autre où elle est tenue aussi à une pression constante $p_1 < p_0$, sans recevoir ni perdre de chaleur du dehors, le produit de la pression initiale par le volume de l'unité de poids de vapeur à cette pression,

est égal au produit de la pression finale par le volume qu'occupe l'unité de poids de la vapeur sous cette pression et à la température que prend spontanément cette vapeur par suite de son passage brusque de la pression p_o à l'autre p_1. En d'autres termes, et en désignant par e_o le volume spécifique de la vapeur à p_o et à t_o, et par E_1 le volume qu'elle prend à la pression p_1 et à la température inconnue θ_1, on a la relation :

$$p_1 E_1 = p_o e_o$$

d'où :

$$p_1 = p_o \frac{e_o}{E_1} \text{ et } E_1 = \frac{p_o}{p_1} e_o$$

Je pense devoir *in extenso* donner les deux démonstrations auxquelles je suis arrivé pour cette proposition si importante et d'un caractère à la fois si simple et si étrange.

§ VI.

Première démonstration.

Reprenons notre appareil (fig. 9), mais au lieu de supposer les pistons reliés et rendus solidaires par la roue intermédiaire, rendons les libres (fig. 11), et chargeons les tous deux de poids égaux Π. Le robinet r étant fermé, supposons que A renferme un poids $M = 1^k$ d'une vapeur quelconque, saturée mais sèche, à la température t_o et à la pression p_o, telle qu'on ait $p_o = \frac{\Pi}{s}$. A l'aide du robinet r', ouvert *partiellement*, mettons le bas du cylindre en communication avec un réservoir vide dont les parois, *perméables* au calorique soient tenues à 0° et dont le volume W soit précisément celui de la masse $M = 1^k$ du liquide qui a engendré la vapeur et qui est pris à 0°. Le piston a va descendre lentement jusqu'au bas de sa course, la vapeur va se précipiter dans le condenseur C, où elle se réduira en liquide à 0° et qui finira par être rempli totalement. Pour opérer ainsi cette condensation, il est clair que nous aurons à soustraire par les parois de C : 1°. toute la chaleur interne MU_o de la vapeur à t_o; 2°. toute la chaleur que produira le travail du piston et qui est

égale à MAp_0e_0, e_0 étant le volume spécifique de la vapeur saturée. Nous recueillerons, en un mot, une quantité de chaleur :

$$Q_0 = M(U_0 + Ap_0 e_0) = M\left(U_0 + \left(\frac{1}{425}\right) p_0 e_0\right)$$

Au lieu de condenser ainsi notre vapeur laissons r' fermé et ouvrons partiellement r. Le piston a va encore descendre lentement en maintenant la vapeur à p_0 ; cette vapeur passant en B va se détendre brusquement de la pression p_0 à la pression $p_1 = \frac{\Pi}{S}$, qui restera constante aussi, et le piston b montera lentement en produisant un travail dont la valeur finale sera Mp_1X ; X étant le volume de la vapeur brusquement détendue de p_0 à p_1 et surchauffée par suite à θ_1. A l'aide du robinet r'', mettons le bas de B en communication avec un condenseur C' rigoureusement dans les mêmes conditions que C. La vapeur va s'y précipiter comme précédemment, s'y condensera à 0° et son liquide remplira complètement C'. Pour opérer cette condensation, nous aurons à soustraire : 1°. toute la chaleur interne MU_1 de la vapeur ; 2°. toute la chaleur que produira le travail du piston et dont la valeur finale sera MAp_1X. Comme nous n'avons recueilli aucun travail externe, il est clair que nous aurons :

$$M(U_0 + Ap_0 e_0) = M(U_1 + Ap_1 X)$$

et par suite :

$$U_0 - U_1 = A(p_1 X - p_0 e_0)$$

Rendons de nouveau nos pistons solidaires (fig. 9) et A étant plein de vapeur à t_0 et à p_0, ouvrons partiellement r. La vapeur va encore se précipiter de A en B ; le piston a descendra lentement ; le piston b montera précisément autant. Lorsqu'il sera arrivé au haut de sa course, il aura engendré le volume connu :

$$\left(M E_1 - e_0 \frac{S}{s} M\right) \text{ ou } E_1 = \frac{S}{s} e_0$$

Supposons variable la pression p que la vapeur prend à chaque instant en B pendant l'ascension du piston : au commencement de l'opération, cette pression sera nécessairement $p_1 = \frac{S}{s} p_0$, puisque

les pistons se font réciproquement équilibre et que p_o n'a pu varier que de dp; à la fin elle sera p_x. Le travail exécuté par le piston b est donc :

$$\mathrm{M}\int_{p_1}^{p_x} pd\mathrm{E} = \mathrm{M}\int_{p_1, h=\mathrm{H}}^{p_x, h=o} p\,\mathrm{S}dh = \mathrm{M}p_y\,\mathrm{SH} = \mathrm{M}p_y\,\mathrm{E}$$

en désignant par p_y une certaine pression *inconnue et moyenne.*

Lorsque le piston b était libre, il a rendu un travail $p_1\mathrm{X}$, mais la chaleur interne finale est devenue MU_1 : maintenant cette chaleur finale est égale à MU_o; le travail $p_y\,\mathrm{E}_1$ que le piston b rend au piston a diffère donc de celui qu'il nous avait donné, autant que $\frac{1}{\mathrm{A}}\,\mathrm{MU}_1$ diffère de $\frac{1}{\mathrm{A}}\,\mathrm{MU}_o$, c'est-à-dire qu'on a :

$$\frac{1}{\mathrm{A}}\,(\mathrm{U}_o - \mathrm{U}_1) = (p_1\,\mathrm{X} - p_o\,e_o) = (p_1\,\mathrm{X} - p_y\,\mathrm{E})$$

d'où il résulte :

$$p_o\,e_o = p_y\,\mathrm{E}_1$$

et comme $\mathrm{E}_1 = \frac{p_o}{p_1}\,e_o$, on a $p_y = p_1$. C'est-à-dire que la pression moyenne en B, quand les pistons sont solidaires, est la même que la pression constante p_1 que nous avons donnée quand ils étaient libres. Nous disons qu'au commencement, elle était aussi p_1 en B; les pistons étant solidaires : si la pression p est variable, il faut donc qu'elle oscille de manière à être successivement plus petite et plus grande que p_1. Il est facile de reconnaître que la pression ne peut osciller ainsi, ni varier d'une manière quelconque pendant la marche des pistons.

Désignons par U ce qu'est à chaque instant la chaleur interne de l'unité de poids de vapeur en A et par m le poids de cette vapeur ; par U' et m' ce que sont, à chaque instant correspondant, ces éléments en B; nous avons :

$$m + m' = \mathrm{M} = 1^{\mathrm{k}} \quad (1)$$
$$m\mathrm{U} + m'\,\mathrm{U}' = \mathrm{MU}_o \quad (2)$$

Au début on a $m = \mathrm{M}$ et $m' = o$; à la fin on a $m = o$ et $m' = \mathrm{M}$.

Si U′ varie, il faut, pour que l'égalité (2) subsiste, que U varie aussi, mais en sens contraire ; mais U′ ne peut croître ou diminuer en B qu'à condition que p croisse ou diminue, et l'on a l'égalité :

$$dU' = SAp'dh$$

et de même U ne peut croître ou diminuer en A qu'à condition que p croisse ou diminue aussi, et l'on a :

$$dU = SApdh$$

Or, lorsque p s'accroît en B, p' s'accroît aussi en A, et l'on a toujours $p' = p\,\dfrac{S}{s}$; U varie donc dans le même sens que U′ au lieu de varier en sens contraire comme l'exige l'égalité (2). Donc $U = U' = U_0$ et par conséquent, d'un bout à l'autre de la course du piston, nous avons :

$$p_7 = p_1 = p_0\,\frac{s}{S}$$

Et par suite aussi :

$$p_0\,e_0 = p_1\,E_1$$

La constance de U en A et en B ressort, du reste, plus clairement, s'il se peut, de cette simple considération, que la chaleur interne de la vapeur en B est en définitive celle qui appartient à la vapeur en A, augmentée ou diminuée de l'excès de travail du piston a sur celui du piston b ; et comme cet excès est toujours nul, la chaleur interne en A ne peut différer de celle en B.

§ VII.

Deuxième démonstration.

(*Fig.* 12.) Concevons deux capacités cylindriques G et C de section s et S, mises en rapport par un large tube tt muni d'un robinet r'. L'une, G, que j'appellerai *chaudière*, est en communication par un large tuyau ff avec un réservoir d'eau R, à température i et à niveau constants. L'autre, C, que j'appellerai *condenseur*, porte à sa partie inférieure un tuyau oo, que l'on peut rafraîchir, qui s'ouvre à l'air libre et porte en r un robinet dont le centre est à une distance verticale H du niveau en R.

Supposons les deux capacités G et C totalement pleines d'eau, et le robinet r tout ouvert. Ouvrons partiellement seulement le robinet r'; si, comme nous l'admettons ici, l'ouverture de r' est très petite par rapport aux sections de *oo*, de *ff*, de *tt* et de r, nous pourrons négliger les frottements, les contractions et la vitesse d'écoulement du liquide par r. L'eau se précipitera donc de G en C par r' sous la charge intégrale H : la pression de l'air, que je désignerai par B, s'exerçant en r comme en R, nous n'avons pas à nous en occuper pour le moment.

Soit W le volume d'eau qui s'écoule par unité de temps : le poids écoulé sera $W\rho = M = 1^k$. Puisque le liquide, d'abord en repos, se précipite de G en C sous la charge H, pour rentrer ensuite en repos, le travail MH dépensé par unité de temps sera exclusivement employé *à produire de la chaleur*. En désignant par A l'équivalent calorifique du travail, la chaleur, produite ainsi, sera :

$$AMH = q^{cal.}$$

La capacité calorifique vulgaire de l'eau étant C (ou sensiblement 1), l'élévation de température sera :

$$AMH : CM = (\Delta t)^{\circ}$$

Et l'eau s'écoulera à $f = i + \Delta t$.

Supposons maintenant qu'en G nous fournissions à l'eau $Q^{cal.}$ par unité de temps en chaleur externe ; il y aura $(Q+q)^{cal.}$ disponibles en C. Pour remplir la condition $f = (i + \Delta t)$, il faudra et il suffira d'enlever par les parois de C et de *oo* cette quantité $Q+q$, *quelque grande qu'elle soit* et *quelques phénomènes* que puisse déterminer en G l'addition de cette chaleur externe.

Supposons donc : 1°. que Q soit assez grand pour porter M de i à t_0 et pour réduire ce poids en vapeur saturée à $B+H = p_0$; 2°. que le robinet r' soit réglé de manière à donner passage au volume e_0 de vapeur produite par unité de temps ; 3°. que les parois de C soient tenues à la température t_1 répondant au point de saturation pour la pression barométrique.

Dans cet état de choses, il est visible : 1°. que tandis qu'en G la

vapeur s'engendre à la température t_o et sous la pression $p_o = B + H$, en C, elle se condense sous la pression $B = p_1$, puisque la température t_1 des parois répond à cette pression ; 2°. que la vapeur se précipitera par suite de G en C sous la différence de pression $(B + H) - B = p_o - p_1$ et se *surchauffera spontanément* à une température θ_1, en prenant un volume E_1 ; 3°. qu'en G le niveau de l'eau se trouve à la hauteur du centre de r ; 4°. qu'il en sera de même en C, puisque la pression interne p_1 est égale à la pression externe B.

Le volume d'eau W pénétrant en G par unité de temps, s'y évapore et puis se condense en C pour s'écouler par r, *sans vitesse sensible*, absolument comme lorsque nous ne chauffions point l'eau en G ; il n'y a donc rien du tout de changé aux conditions dynamiques de l'appareil. Q étant ajouté en G et retranché en C, nous aurons en r : $f = i + (\Delta\, t)°$.

Analysons maintenant en détail l'emploi qui se fait de la chaleur Q en G et en C.

Le volume W qui arrive en G s'y échauffe de i (que pour plus de clarté je fais $= o$) à t_o : ce volume devient w_o et fournit par suite un travail $p_o\,(w_o - W)$ qui coûte $Ap_o\,(w_o - W)$; puis il s'évapore et produit un travail $p_o\,(e_o - w_o)$ qui coûte $Ap_o\,(e_o - w_o)$; de plus, il faut fournir une certaine quantité de chaleur J_o que nous appelons *chaleur interne* de la vapeur. On a donc :

$$Q_o = J_o + Ap\,(w_o - W) + Ap_o\,(e_o - w_o) = J_o + Ap_o(e_o - W)$$

pour l'expression de l'emploi de la chaleur externe fournie.

Voyons maintenant quelle est la quantité de chaleur Q' qu'il faudra soustraire par unité de temps en C et en OO pour ramener l'eau à $i = 0°$.

Notre vapeur surchauffée à θ_1, avant de se condenser, est d'abord ramenée à t_1 ; son volume diminue donc de E_1 à e_1, ce qui coûte un travail de $p_1\,(E_1 - e_1)$ et nous restitue $Ap_1\,(E_1 - e_1)$; puis le volume e_1 se condense sous la pression p_1, ce qui coûte un travail $p_1\,(e_1 - w_1)$ et ce qui nous restitue $Ap_1\,(e_1 - w_1)$. L'eau à t_1 étant ramenée à $i = 0$, son volume diminue de w_1 à W, ce qui coûte encore un travail

$p_1 (w_1 - W)$ et nous restitue $Ap_1 (w_1 - W)$. Enfin nous avons à soustraire à la vapeur surchauffée et puis saturée toute sa chaleur interne que nous n'avons pas à analyser de plus près et que nous désignons par U. Nous recueillons donc :

$$Q' = U' + Ap_1 (E_1 - W)$$

Retranchant Q' de Q, il reste :

$$Q' - Q = (U + Ap_1 E_1) - (J_0 + Ap_0 e_0) + AW (p_0 - p_1)$$

Maintenant de combien Q' doit-il surpasser réellement Q ? Évidemment de toute la chaleur représentée par le travail MH qui nous a été fourni sans dépense de chaleur par la chute H ou $p_0 - p_1$; autrement dit de $AMH = AW (p_0 - p_1)$. On a donc :

$$Q' = Q + AW (p_0 - p_1)$$

d'où :

$$J_0 + Ap_0 e_0 = U + Ap_1 E_1$$

Supposons que les sections s et S de G et de C soient telles qu'on ait : $sp_0 = Sp_1$, et supposons que dans chacun de ces cylindres se meuvent sans frottement des pistons sans poids. Ces pistons sollicités sur leurs deux faces par une même pression, prendront la vitesse verticale moyenne de la vapeur dans les cylindres.

Le piston s, se trouvant d'abord au contact de l'eau, va s'élever graduellement ; la vapeur contenue dans la partie supérieure passera dans le cylindre C ; le piston S, supposé tout au haut, descendra graduellement.

Rendons par la pensée nos pistons solidaires l'un de l'autre, de telle sorte que s ne puisse pas marcher avec une vitesse ascendante plus petite ou plus grande que la vitesse descendante de S. Puisque sur les faces inférieures les charges $p_0 s$ et p_1 S sont égales, nous pouvons en faire complètement abstraction et ne nous occuper que de ce qui se passe au-dessus.

Cela posé, je dis que les pistons marchent exactement comme s'ils étaient libres, et que les pressions restent p_0 en G et p_1 en C d'un bout à l'autre de la marche.

En désignant par h l'espace parcouru de part et d'autre, et par p'_0

et p'_1 les pressions en G et en C supposées variables, on a toujours :

$$sp_o' = Sp_1'$$

puisque les pistons se font réciproquement équilibre. On a donc aussi égalité de travail dépensé et produit, ou :

$$hsp_o' = h Sp_1'$$

Désignons par U_o et par U_1 la chaleur interne de l'unité de poids de vapeur en G et en C, chaleurs supposées variables aussi.

1°. Admettons que p_o' s'accroisse peu à peu, à mesure que le piston b s'élève ; p_1 croîtra alors dans le rapport $p_o' \frac{s}{S} = p_1'$. La chaleur interne de la vapeur s'accroîtra aussi en G ; la compression surchauffera cette vapeur d'abord saturée. Il arrivera alors : 1°. Que la chaleur interne diminuera en C, de telle sorte qu'on ait toujours $U_o + U_1 = \text{const.}$, d'où il résulterait que la température tomberait en C à mesure qu'elle s'élèverait en G et que la pression de la vapeur s'accroîtrait avec un abaissement de température, ce qui est absurde ; 2°. ou que U_1 croîtra en C comme U_o en G, ce qui supposerait que la chaleur interne d'un corps peut croître sans cause.

2°. Admettons que p_o' diminue peu à peu : p_1' diminuera alors dans le rapport : $p_1' = \frac{s}{S} p_o'$. La chaleur interne de la vapeur en G diminuera alors par cette chute de pression graduée. Il arrivera : 1°. ou que la chaleur interne croîtra en C de sorte qu'on ait : $U_o + U = \text{const.}$, d'où il résulterait que la température s'élève en C à mesure qu'elle tombe en G et que, par suite, la vapeur se contracte par l'échauffement, ce qui est absurde ; 2°. que U_1 diminuera avec U_o, ce qui supposerait que la somme de chaleur interne d'un corps peut diminuer sans cause.

Cette démonstration *ab absurdo* nous prouve que nous aurons d'un bout à l'autre de l'ascension de S et de la descente de s :

$$p_o' = p_o = \text{const.}$$
$$p_1' = p_1 = \text{const.}$$

D'où il résulte :

$$(p_o\,(sh = e_o) = p_1\,(\mathrm{S}h = \mathrm{E}_1\,)) = (p_o\,e_o = p_1\,\mathrm{E}_1\,) \qquad (\mathrm{I})$$

d'où :

$$\mathrm{E}_1 = \frac{p_o}{p_1} e_o \qquad (\mathrm{II})$$

et

$$p_1 = p_o \frac{e_o}{\mathrm{E}_1} \qquad (\mathrm{III})$$

Ainsi donc :

A toute vapeur surchauffée à θ, sous une pression p_1, répond une vapeur saturée à une certaine pression p_o et à une certaine température t_o qui, par sa détente brusque est capable de la surchauffe spontanée θ ; et entre les volumes E_1 et e_o et les pressions p_1 et p_o de la vapeur dans ces deux états successifs, il existe la relation nécessaire :

$$\mathrm{E}_1\,p_1 = e_o\,p_o \qquad (\mathrm{I})$$

Mais dans la vapeur saturée e_o et p_o sont des fonctions implicites de t_o, et l'on a toujours :

$$e_o = \varphi_1\,t_o \text{ et } p_o = \varphi_2\,t_o$$

Donc :

$$p_1\,\mathrm{E}_1 = \varphi\,t_o$$

quelle que soit la forme de la fonction $\varphi\,t_o$.

J'appellerai désormais *vapeur saturée relative*, ou simplement *vapeur relative*, la vapeur capable par sa détente brusque de p_o à p_1 de donner la température θ_1 ; la température t_o, par la même raison, sera la relative de θ_1.

§ VIII.

Il est évident que les démonstrations précédentes s'appliquent à une vapeur quelconque et que la proposition qui en découle est générale.

Cette proposition remarquable ne s'applique pas seulement au passage d'une vapeur saturée quelconque d'une pression à une autre plus faible, elle s'applique à toute vapeur et, j'ajoute maintenant, à

tout gaz, qui, sans rendre de travail externe, passent d'une pression p_o à une autre $p_1 < p_o$.

Supposons, en effet, que nous laissions la même vapeur saturée à p_o et à t_o passer subitement soit à $p_1 < p_o$, soit à $p_2 < p_1 < p_o$. Dans le premier cas, nous aurons :

$$E_1 = \frac{p_o}{p_1} e_o$$

Dans le second cas :

$$E_2 = \frac{p_o}{p_2} e_o$$

En divisant l'une de ces équations par l'autre, $p_o e_o$ disparaît, et il vient :

$$p_2 E_2 = p_1 E_1$$

Cette nouvelle expression nous prouve : 1°. qu'il est indifférent de laisser la vapeur saturée se détendre en une fois de p_o à $p_2 < p_o$ ou de l'y faire arriver par détentes successives, *par cascade;* 2°. qu'une vapeur déjà surchauffée se trouve dans le même cas qu'une vapeur saturée, lorsqu'elle tombe d'une pression à une autre. Et comme cette expression est absolument indépendante de la température *actuelle* de la vapeur à T, il est évident qu'elle s'applique tout aussi bien à un gaz qu'à une vapeur.

Le lecteur comprendra bientôt toute l'importance des relations d'ailleurs identiques I, II, III. Combinées avec une autre, à laquelle nous sommes arrivés dans le Livre deuxième, elles nous permettront d'établir une théorie complète des vapeurs surchauffées et d'arriver à une foule de données que l'expérience seule semblait pouvoir fournir.

Mais une suite de considérations préliminaires sont indispensables ici. Je vais les présenter aussi méthodiquement que possible.

§ IX.

A. En tout premier lieu, remarquons que la relation I, II ou III, semble indiquer que les vapeurs obéissent à la loi connue en physique sous le nom de loi de Mariotte. C'est pourtant en réalité tout

le contraire qui en découle. La loi de Mariotte, ou: $p_1 = p_o \frac{V_o}{V_1}$, suppose implicitement que le gaz qui passe de p_o à p_1 et de V_o à V_1 ne change point de température. Notre relation au contraire est juste malgré les variations de température qui ont lieu quand la vapeur passe de p_o à p_1 ou de V_o à V_1 sans donner de travail externe. Ceci met en relief un fait physique extrêmement curieux: c'est que le coefficient de dilatation, regardé en général comme une constante pour les gaz et pour les vapeurs, est une variable liée à la température, de telle manière que les changements de valeur de l'une compensent ceux de l'autre. Si, en effet, nous essayons de combiner la loi dite de Gay-Lussac avec celle de Mariotte, et d'écrire, comme on le fait en physique:

$$p_1 = p_o \frac{V_o (1 + \alpha t_1)}{V_1 (1 + \alpha' t_o)}$$

il faut, pour que notre rapport :

$$E_1 = p_o \frac{e_o}{p_1}$$

subsiste, que l'on ait toujours :

$$\frac{1 + \alpha \theta}{1 + \alpha' t_o} = 1$$

ce qui pour $\alpha = \alpha'$ donne $\theta = t_o$ et pour $t_o >< \theta$ donne $\alpha <> \alpha'$.

Par conséquent ni la loi de Mariotte ni celle de Gay-Lussac ne s'appliquent à une vapeur tant que pour une chute de pression de p_o à p_1, sans travail externe, on a $t_o >< \theta$.

Nous voyons déjà ici que la surchauffe tend à ramener une vapeur quelconque, celle de l'eau par exemple, vers un état où ces diverses lois seraient applicables. En effet, lorsque la vapeur d'eau saturée tombe de 10$^{at.}$ à 1$^{at.}$, sa température tombe de 180°,3 à 151°: la différence est de 29°; si, au contraire, cette même vapeur à 10$^{at.}$ est surchauffée à 242° avant de tomber à 1$^{at.}$, sa température s'abaisse à 223°, c'est-à-dire que la différence se trouve réduite à 19°.

B. Il est facile de reconnnaître pourquoi il en est ainsi.

1°. Comme les gaz et les vapeurs tendent à occuper un volume toujours plus grand, comme tous ces corps exercent sans cesse une

pression sur les parois des vases qui les renferment, quelque grand que soit l'espace offert à une quantité donnée, on peut être naturellement porté à croire que les parties constituantes, que leurs atomes ne s'attirent point sensiblement et ne sont soumis qu'à l'action répulsive du calorique (quelque hypothèse qu'on fasse d'ailleurs sur la nature de celui-ci). C'est aussi là ce qu'on a admis en physique ; et c'est là l'une des conditions *sine quâ non* pour que la loi de Mariotte puisse se réaliser, pour qu'on puisse avoir :

$$p_1 = \frac{V_o\, p_o}{V_1}$$

Supposons en effet qu'il existe dans ces corps, et à notre insu, un ensemble d'actions internes, qui puisse se représenter par la somme R, de même nature que p ; il est évident que la répulsion calorifique que je désignerai par Ξ fera équilibre à p et à R, et que l'on aura :

$$\Xi = p \pm R$$

d'où :

$$p = \Xi \mp R$$

Et c'est :

$$(\Xi_1 \mp R_1) = (\Xi_o \mp R_o)\frac{V_o}{V_1}$$

qu'il faut écrire. Pour que cette loi se réalise, pour qu'on ait :

$$\left(p_1 = p_o\frac{V_o}{V_1}\right) = \left(\Xi_1 \mp R_1 = (\Xi \mp R_o)\frac{V_o}{V_1}\right)$$

il faut évidemment : 1°. ou que R et Ξ varient rigoureusement et simultanément suivant la loi : $\varphi V = \frac{V_o}{V}$ ce qui ne saurait être *qu'un cas fortuit pour tel ou tel gaz* ; 2°. ou que R soit nul. C'est, comme je l'ai dit, cette dernière supposition qu'on a admise comme juste en physique ; or, les changements de température qu'éprouvent non seulement les vapeurs, mais les gaz, en passant brusquement d'une pression à une autre plus faible, sans rendre de travail externe, sont l'indice évident d'un travail interne et par suite de la fausseté de l'hypothèse $R = 0$.

2°. Il est une seconde condition nécessaire pour que la loi :

$$p_1 = \frac{p_o V_o}{V_1}$$

se réalise. Il faut que tout l'ensemble du volume du corps varie suivant une même loi d'élasticité.

Supposons, en effet, que le volume, apparent pour nous, qu'occupe un gaz ou une vapeur, soit formé de deux parties Z et Ψ, dont l'une Z seulement soit variable et dont l'autre Ψ soit une constante. Il est bien évident que nous devrons écrire :

$$p_1 = p_0 \frac{Z_0}{Z_1} = p_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right)$$

en place de :

$$p_1 = p_0 \frac{V_0}{V_1}$$

Et cette dernière expression ne redeviendra correcte que si l'on suppose $\Psi = 0$, que si l'on peut écrire :

$$V - \Psi = V\left(1 - \left(\left(\frac{\Psi}{V}\right) = \text{const.}\right)\right)$$

En d'autres termes, elle ne peut être correcte que : 1°. si l'on suppose l'atome matériel nul comme grandeur; 2°. ou si on le suppose, au contraire, élastique, comme tout l'ensemble de V ou $Z + \Psi$. Je prouverai ailleurs que ces deux hypothèses sont fausses et que l'on a bien réellement $\Psi = \text{const.}$, si l'on représente par Ψ la somme des volumes des atomes d'un corps.

C. Il est visible que la loi à laquelle nous sommes arrivés et les deux démonstrations que j'en ai données ne s'appliquent qu'à un corps doué dans toute son étendue, dans ses plus minimes parties, d'une même loi de compressibilité et qu'elles ne conviennent plus du tout au mélange d'un corps gazeux avec un corps liquide, par exemple, fût-ce même le liquide qui a engendré le gaz et qui est à la même température que lui. Il est facile de reconnaître, par exemple, qu'en mettant de l'eau et de la vapeur dans le cylindre A de l'appareil à pistons solidaires (*fig.* 9.), la pression ne reste pas constante en A et en B pendant la marche du piston et que sa valeur finale diffère de sa valeur initiale, bien qu'il n'y ait aucun travail externe produit, bien que la chaleur interne totale reste la même. A plus forte raison en est-il ainsi quand, au lieu de supposer la vapeur mêlée à son

propre liquide, on la suppose mêlée à un liquide dont la loi d'élasticité est autre, ou dont on peut considérer l'évaporation comme nulle. Ici, abstraction faite des échanges de calorique qui pourraient s'opérer entre les deux corps, le liquide ne joue plus qu'un rôle en quelque sorte *passif;* il réduit de fait simplement le volume de nos cylindres et change ainsi le rapport de pressions au commencement et à la fin de l'opération. Pour fixer les idées, je suppose que le cylindre A renferme initialement une vapeur saturée ou surchauffée et un liquide non volatil à la même température que lui. Désignons par V_o le volume total, d'abord en A, et par W_o le volume du liquide : le volume de la vapeur en A sera $V_o - W_o$. Lorsque tout le mélange aura passé dans le cylindre B dont le volume est V_1, la détente du gaz aura eu lieu dans le rapport $\frac{V_o - W_o}{V_1 - W_o}$ et non pas du tout $\frac{V_o}{V_1}$.

Cette remarque très simple nous conduit maintenant pour notre expression :

$$p_1 = \frac{p_o\, e_o}{E} \quad E = e_o \frac{p_o}{p_1} \quad V_1 = \frac{1}{p} \varphi \theta$$

à une correction qui, très petite au point de vue numérique, est assez importante au point de vue théorique, et qui nous conduira d'ailleurs à rendre l'usage de ces expressions beaucoup plus facile.

Je viens de dire que le volume d'un gaz et d'une vapeur se compose d'une partie variable Z (volume *inter-atomique*) et d'une partie constante Ψ (*volume atomique*). Lorsque la vapeur, dans notre appareil à double cylindre, passe de A en B sans donner de travail externe, la partie variable de son volume passe donc non de e_o à E_1, mais bien de $(e_o - \Psi)$ à $(E_1 - \Psi)$ et la partie invariable Ψ joue réellement le rôle du liquide non volatil que nous avons supposé mêlé primitivement à la masse totale. C'est donc :

$$(E_1 - \Psi) = \frac{p_o}{p_1} (e_o - \Psi)$$

que nous devons écrire au lieu de E_1 et de e_o. Mais comme nous le verrons, dans la réalité Ψ s'approche tellement du volume du liquide à 0°, dont le volume en vapeur est e_o ou E_1 que nous pouvons poser

$$e_o - \Psi = e_o - w = e_o - W = u_o$$

c'est-à-dire que nous pouvons prendre indifféremment l'un pour l'autre Z_o, $(E_o - w_o)$ ou u_o.

§ X.

Nous sommes arrivés dès le commencement de cet ouvrage (Livre II page 98) à une proposition générale s'appliquant à tous les corps homogènes possibles ; nous avons trouvé que :

LE TRAVAIL POTENTIEL TOTAL Θ *d'un corps est exclusivement proportionnel à la température absolue de ce corps.*

Mais le travail potentiel total n'est autre chose que le produit de la partie variable Z du volume apparent V par la somme totale S de toutes les forces permanentes externes et internes, autres que la chaleur, qui tendent à augmenter ou à diminuer $Z = V - \Psi$.

Et de plus, cette somme S se compose de la pression externe p et de la somme R des actions internes, positives ou négatives, autres que celles du calorique, qui tendent à rapprocher ou à écarter les atomes. Nous avons en un mot :

$$\left(\Theta_1 = \Theta_o \frac{T_1}{T_o}\right) = \left((p_1 + R_1) = (p_o + R_o)\frac{T_1 (V_o - \Psi)}{T_o (V_1 - \Psi)}\right) \left(\text{Loi } \Theta \ \frac{T_1}{T_o}\right)$$

Telle est la loi qui se substitue désormais aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, non pour les gaz seuls, mais pour tous les corps, pourvu que R puisse être considéré comme une somme homogène exclusivement fonction de $(V - \Psi)$ et soit rapporté à une même unité que p.

Dans la seconde branche de la théorie mécanique, je reviendrai comme il convient sur cette condition formelle. En thèse générale, elle n'est jamais remplie, rigoureusement parlant ; mais pour les gaz, pour les vapeurs surchauffées médiocrement, et même pour les vapeurs saturées, elle l'est avec une approximation suffisante.

La relation (I) ou :

$$(p_1 (E_1 - \Psi) = p_o (e_o - \Psi)) = (p_1 u_1 = p_o u_o) = \Omega_o$$

est, comme on voit, analogue à celle qu'exprime la loi :

13.

$$(p_1 + R_1)(V_1 - \Psi) T_o = (p_o + R_o)(V_o - \Psi) T_1$$

ou :

$$\Theta_1 T_o = \Theta_o T_1$$

Mais tandis que le produit Θ se rapporte à la totalité du travail qui s'exécute quand le volume différentiel $V - \Psi$ d'un corps passe de $v = o$ à $v = (V_o - \Psi)$, le produit Ω ne se rapporte qu'au travail externe rendu dans le même cas. C'est pour cela que j'ai nommé Θ *travail potentiel total*, et Ω *travail potentiel externe*. Tandis que dans la réalité des choses Θ ne saurait rester constant quand la température varie, Ω au contraire peut répondre pour une même vapeur à des températures très différentes. Nous reconnaîtrons bientôt l'importance de cette remarque. Voyons d'abord comment nous pouvons nous servir de la loi $\Theta_o \frac{T_1}{T_o}$.

Au premier abord, il semble que l'introduction de l'élément nouveau R dans une équation ne puisse donner lieu qu'à des difficultés insurmontables, puisque l'intensité des forces qui agissent à chaque instant dans les gaz et les vapeurs, a été jusqu'ici regardée comme nulle ou comme *indéterminable*. La théorie mécanique nous permet cependant de surmonter cette difficulté apparente soit qu'on étudie R au point de vue empirique comme je le ferai ici, soit qu'on l'étudie au point de vue rationnel comme je le ferai dans le Livre cinquième.

§ XI.

Commençons par résoudre le problème suivant :

« Étant donnée la surchauffe spontanée expérimentale $\tau = 272{,}85 + \theta$ » d'une vapeur qui passe de l'état saturé et de la pression p_o à » la pression p_1, sans rendre de travail externe, déterminer la somme » R_1 des pressions internes qui répondent à p_1 dans la vapeur saturée » à t_1 et à p_1. »

Le volume E que prend cette vapeur par la détente brusque est (II) :

$$E_1 - \Psi = \frac{p_o}{p_1} u_o$$

u_o, p_o et p_1 sont connus : par suite $E_1 - \Psi$ est déterminé. Remarquons que si, sans permettre à la vapeur détendue de changer de

volume, nous la refroidissons graduellement, il arrivera un moment où nous ne pourrons plus soutirer de chaleur sans opérer une condensation partielle : la vapeur alors aura atteint *son point de saturation.* Désignons par $t_2, p_2, e_2 = E_1$, la température, la pression et le volume spécifique qui répondent à ce point. Puisque $e_2 = E_1$, à la place de $E_1 - \Psi$, nous pouvons mettre $e_2 - \Psi$, et par suite approximativement u_2. Désignons aussi par R_2 la pression interne qui répond à e_2 et *qui est restée constante malgré le refroidissement*, puisque nous avons maintenu $E_1 = e_2$ constant.

Dans notre équation générale, on a ainsi :

$T_1 = (T_2 = (272{,}85 + t_2))$; $T_o = \tau_1 = (272{,}85 + \theta)$, $V_o - \Psi = u_o$ et, comme le volume ne varie point, R_2 reste constant, et il vient simplement :

$$p_2 + R_2 = (p_1 + R_2)\frac{T_2}{\tau_1} \text{ d'où } R_2 = \frac{p_1 T_2 - p_2 \tau_1}{\tau_1 - T_2}$$

Maintenant comprimons notre vapeur de p_2 à p_1 et échauffons la en même temps de T_2 à T_1 : elle va rester saturée ; son volume différentiel passera de u_2 à u_1 ; R variera aussi et passera de R_2 à R_1. Notre équation devient de la sorte :

$$\left((p_2 + R_2) = p_2 + \frac{p_1 T_2 - p_2 \tau_1}{\tau_1 - T_2}\right) = \left(\left(\frac{p_1 - p_2}{\tau_1 - T_2}\right) = (p + R_1)\frac{u_1}{u_2} \cdot \frac{1}{T_1}\right)$$

Il résulte de là :

$$R_1 = \frac{(p_1 T_2 - p_2 \tau_1)}{\tau_1 - T_2} \cdot \frac{u_2}{u_1} T_1 - p_1$$

Faisons de suite une application spéciale et numérique. Soit proposé de déterminer la valeur R_1 dans la vapeur d'eau saturée à $1^{at.}$, et par suite à $T_1 = 100 + 272{,}85 = 372{,}85$.

Lorsque la vapeur d'eau saturée tombe de $13^{at.}$ par exemple à $1^{at.}$, sans rendre de travail externe, sa surchauffe spontanée est $\tau = 272{,}85 + \theta = 272{,}85 + 155{,}58 = 428{,}43$. A $13^{at.}$, le volume u_o de la vapeur saturée est $0^{m.}{,}1477931$; détendue brusquement à $1^{at.}$, cette vapeur prend un volume :

$$E_1 - \Psi = u_2 = \frac{13}{1} \cdot 0{,}14779312 = 1^{m.3}{,}9213106$$

A l'aide de la méthode de calcul que j'ai indiquée (chap. II, page 134), on trouve que si la vapeur saturée avait ce volume, sa pression serait $0^{at.},852566$ et sa température $95^{\circ},6$. A $1^{at.}$ et à 100°, on a : $u_1 = 1^{m.3},6543211$. Notre équation devient ainsi :

$$R_1 = \frac{(1-0,852566)}{428,43-368,45} \cdot \frac{1,9213106}{1,6543211} \cdot 372,85 - 1 = 0^{at.},0643957$$

Telle est donc la valeur de ce que j'ai appelé *la pression interne* dans la vapeur d'eau saturée à $1^{at.}$.

Rien n'est plus facile que de déterminer à l'aide de cette valeur celle de la pression interne dans une vapeur d'eau saturée à une pression quelconque. En y introduisant en effet la somme constante $1^{at.} + 0^{at.},0643957$, nous changeons notre équation générale en une autre plus spéciale déjà :

$$p_o + R_o = 1,0643957 \frac{T_o}{372,85} \cdot \frac{1,6543211}{u_o} = 0,00472268 \frac{T_o}{u^o}$$

où p_o, $T_o = 272,85 + t_o$ et u_o sont les valeurs qui se répondent dans cette vapeur à p_o, et sont données.

S'agit-il par exemple de déterminer la valeur de R_o dans la vapeur d'eau saturée à 240° ? Nous poserons :

$p_o = 32^{at.},859456$, $T_o = 272,85 + 240 = 512^{\circ},85$, $u_o = 0^{m.3},0613534$

D'où il résulte :

$$R_o = 0,00472268 . \frac{512,85}{0,0613534} - 32^{at.},859456 = 6^{at.},61719$$

Telle est donc la somme *approximative* des valeurs de l'intensité de toutes les forces internes qui tendent à rapprocher les atomes de la vapeur d'eau saturée à 240°, intensité traduite en atmosphères, comme la pression externe. C'est à l'aide de cette méthode que j'ai calculé les nombres de la colonne R et, par suite, de la colonne S.

Le lecteur est en droit maintenant de se demander quelle confiance méritent de tels nombres, ou sous forme plus générale, quelle confiance méritent le terme si neuf R en lui-même et l'équation générale où il se trouve introduit. Avant de faire un pas de plus, il

importe de répondre à cette question par une vérification expérimentale, comme je l'ai fait jusqu'ici pour la plupart des données de la théorie mécanique de la chaleur.

Je prends un exemple au hasard : il est de nature à frapper le lecteur.

Quelle est la valeur de R dans de la vapeur saturée à 97°,17 ? On va voir de suite pourquoi je prends ce nombre.

A cette température, la pression externe est 0^{at},903118, le volume différentiel est $u = 1^{m.3},821195$.

On a donc :

$$(0{,}903118 + R_2) = 0{,}00472268 \,.\, \frac{370{,}02}{1{,}821195} = 0{,}9595271$$

d'où :

$$R_2 = 0{,}9595271 - 0{,}903118 = 0{,}0564091$$

A quelle température faudrait-il porter cette vapeur saturée pour obtenir 1^{at} de pression externe, *si l'on maintenait son volume constant ?*

On a :

$$(1 + 0{,}0564091) = 0{,}9595271 \,.\, \frac{\tau}{370{,}02}$$

d'où $\tau = 408°$ et $\theta = 408 - 272{,}85 = 135°{,}15$.

C'est donc à 135°,15 que notre vapeur atteindrait la pression 1^{at}.

Or, lorsque la vapeur saturée à 5^{at} tombe à 1^{at}, sans donner de travail externe, le volume qu'elle prend est $\frac{5}{1} \,.\, 0{,}364239 = 1{,}821195$ c'est-à-dire le même que celui de notre vapeur saturée à 97°,17 ; sa surchauffe spontanée est 136°, nombre de degrés presque identique à celui que nous venons de trouver nécessaire pour porter la vapeur de 0^{at},903118 à 1^{at} *sans changement de volume.*

En d'autres termes équivalents et plus clairs, la température que donne notre équation générale pour porter de la vapeur d'eau à 1^{at} de volume 1$^{m.3}$,6543211 au volume 1$^{m.3}$,821195 *sans changement de pression*, est la même à très peu près que celle que prend sponta-

nément la vapeur qui tombe de 5$^{at.}$ à 1$^{at.}$ et qui alors occupe aussi le volume 1$^{m.3}$,821195.

Si l'on a bien suivi tout l'ensemble des démonstrations que j'ai données dans les divers paragraphes précédents, on aura tout lieu d'être frappé de l'accord des nombres expérimentaux avec ceux que donne le calcul et l'on en concluera que l'exactitude de la relation :

$$E - \Psi = u_2 = \frac{(e_0 - \Psi)\, p_0}{p_1} = u_0 \frac{p_0}{p_1} \qquad (I)$$

et de l'équation :

$$(p_1 + R_1) = (p_0 + R_0) \frac{T_1}{T_0} \cdot \frac{u_0}{u_1}$$

est confirmée au point de vue expérimental, que par conséquent l'emploi du terme R est tout à fait rationnel.

Nous allons arriver à des vérifications expérimentales plus frappantes encore, s'il est possible.

§ XII.

Dans tout ce qui précède, je n'ai nullement discuté la nature de la somme R : j'ai simplement admis qu'elle est homogène et exclusivement fonction du volume des gaz ou vapeurs, en avertissant toutefois le lecteur que ceci ne peut être qu'approximativement vrai. Restons à ce point de vue.

Nous verrons ailleurs que la forme rationnelle de la fonction qui lie R et e ou u ne peut manquer d'être très compliquée. Cependant l'usage de la Loi $\frac{\Theta}{T}$ serait extrêmement limité ou même nul, s'il était impossible d'exprimer au moins approximativement R, à l'aide de u seul. Et pour le moment, par suite des nombreux éléments expérimentaux qui nous manquent encore, cela est effectivement impossible pour la plupart des vapeurs. En ce qui concerne la vapeur d'eau, les résultats de mes expériences combinées avec celles de M. Regnault, m'ont permis d'arriver à quelque chose de satisfaisant.

Il est facile de s'assurer que la loi :

$$R = 0{,}09246546\,(1 + 0{,}35348563\sqrt{u})\,\frac{1}{u\sqrt{u}}$$

quand on substitue à u les valeurs de la table I, donne pour R des valeurs peu différentes de celles de la colonne (R).

Notre loi $\frac{\Theta}{T}$ devient à l'aide de cette formule :

$$p_o = 0,00473268 \frac{T_o}{u_o} - 0,09246546 \left(1 + 0,35348563\sqrt{u}\right) \frac{1}{u\sqrt{u}}$$

équation qui convient maintenant à la vapeur d'eau surchauffée ou simplement saturée.

Cette équation se résout très vite par rapport à T_o ou à p_o quand on connaît u_o et p_o ou T_o. Sa résolution n'est un peu longue que quand on veut déterminer u_o, étant connus T_o et p_o : mais, dans ce cas même, on arrive encore assez rapidement au but, en opérant par tâtonnement plutôt qu'en résolvant l'équation du 3e degré, qu'on obtient ainsi.

Voyons maintenant dans quelles limites cette équation répond à la réalité des faits.

1°. Je prends un exemple au hasard : soit proposé de déterminer la pression de la vapeur saturée dont la température est : $0^{m3},364239$ et la température de 152°,22.

En substituant à u_o cette valeur 0,364239, et à T_o la somme $(272,85 + 152,22) = 422°,07$, et résolvant, on trouve $p_o = 5^{at},0011$.

D'après les tables de M. Regnault on a $p_o = 5^{at}$ pour $t = 152°,22$: l'erreur donnée par l'équation ne s'élève donc qu'à une valeur très petite.

2°. Lorsque la vapeur à 10^{at} et à 243° tombe, sans travail externe, à 1^{at}, la surchauffe spontanée est 223°.

Quel est le volume différentiel de la vapeur à 10^{at} et à 243° et quel est celui de la vapeur à 1^{at} et à 222° ?

En résolvant notre équation par rapport à u, nous trouvons :

$$u_o = 0,22085 \text{ à } 10^{at} \text{ et à } 243°.$$

$$u_1 = 2,2435 \text{ à } 1^{at} \text{ et à } 223°.$$

D'après notre relation, nous devons avoir :

$$u_1 = u_o \frac{10}{1} = 10.\ 0,22085 = 2,2085$$

au lieu de 2,2435 que donne l'équation. L'écart est encore très

tolérable, même dans ces limites élevées de pression et de température.

2°. Dans la précédente édition de cet ouvrage, j'ai donné un tableau résumant les résultats d'expériences que j'avais faites pour déterminer directement le volume spécifique de la vapeur d'eau à diverses pressions et diverses températures[1].

Je donne ici les nombres essentiels de cette table, et à côté des températures observées je donne les températures calculées à l'aide de l'équation ci-dessus.

Volume spécifique.	Pression.	Température observée.	Température calculée.
—	—	—	—
1^{m3},74	$1^{at.}$	118,5	117,5
1, 85	1	141	140,2
0, 92	2, 25	200	193
0, 697	3	200	200,2
0, 591	3, 5	196	197,6
0, 6574	3, 5	246,5	245,41
0, 4822	4	165	170,7
0, 522	4	200	203,3
0, 5752	4	246	247,1
0, 3758	5	162,5	165,9
0, 414	5	205	203

1. La vapeur était produite dans une très grande chaudière, dont un manomètre à mercure, à air libre et à tube de cristal, indiquait la pression ; elle était amenée dans un réservoir résistant, en cuivre, de 36 litres, placé dans un bain d'huile dont on pouvait à volonté régler la température. Ce réservoir était pourvu de deux robinets, l'un d'introduction, l'autre de sortie. Je pouvais ainsi faire passer par la chaudière assez de vapeur pour être sûr qu'il ne restait plus d'air ; alors seulement je fermais le robinet d'échappement et j'attendais assez pour être sûr que la vapeur fût non-seulement à la pression de la grande chaudière, ce qui avait lieu instantanément, mais aussi à la température du bain d'huile. Je n'ai pas besoin de dire que tout était disposé pour qu'il ne pût arriver aucune trace d'eau par le tuyau d'amenée de la vapeur, et que d'ailleurs les robinets eux-mêmes étaient à la température de ce bain. Dans cet état de choses, je fermais le robinet d'introduction, je dévissais le tuyau

On voit que, sauf deux exceptions, les nombres de l'observation concordent avec ceux du calcul autant qu'il est possible de le désirer. Je n'hésite d'ailleurs pas à admettre que c'est l'expérience qui est en faute.

4°. Je passe enfin à un dernier genre de vérification à la fois plus utile encore que les trois précédents. Il repose sur la solution du problème suivant : « Étant donnée une vapeur d'eau saturée ou surchauffée à une pression connue, déterminer la chute de température qu'éprouve cette vapeur en passant brusquement à une autre pression donnée, sans rendre de travail externe. »

Soient p_o, R_o, T_o, E_o les pressions externe et interne, la température et le volume de la vapeur avant la détente, soient p_1 la pression externe et R_1 la pression interne après la détente brusque, et τ, la surchauffe spontanée cherchée.

Nous avons :

$$R_1 = (p_o + R_o)\frac{\tau_1}{T_o}\cdot\frac{E_o}{E_1} - p_1$$

En vertu de la relation (I), nous avons :

$$E_1 = E_o p_o \frac{1}{p_1} \text{ d'où } dE_1 = -E_o\, p_o \frac{dp_1}{p_1^2}$$

Il résulte de là :

$$\begin{aligned} R dE_1 &= -E_o p_o \frac{dp_1}{p_1^2}\left((p_o + R_o)\frac{\tau_1}{T_o}\cdot\frac{p_1}{p_o} - p_1\right) \\ &= E_o p_o\left(\left(\frac{p_o + R_o}{p_o}\right)\frac{\tau_1}{T_o} - 1\right)\frac{dp_1}{p_1} \end{aligned}$$

pour l'expression du travail élémentaire interne produit pendant l'expansion.

d'amenée, et le réservoir, enlevé du bain d'huile, était lavé dans une grande cuve d'huile de schiste de première distillation qui enlevait toute l'huile adhérente et s'évaporait vite et totalement. Le réservoir était ensuite soigneusement pesé à l'aide d'un hydrostat capable de peser 40^k à $0^g,05$ près. Je crois inutile d'entrer dans d'autres détails sur ce genre d'expériences, qui sont en elles-mêmes assez faciles à exécuter, et qui m'ont conduit à des résultats assez réguliers, lorsque j'avais soin d'élever toujours la température de la vapeur du réservoir à une quinzaine de degrés au-dessus du point de saturation.

Mais puisque celle-ci se fait sans travail externe, l'abaissement de température ne peut être dû qu'au travail interne, ***auquel il est** donc rigoureusement proportionnel.* On a donc ainsi :

$$-K\Sigma d\tau_1 = RdE_1$$

D'où :

$$K\Sigma d\tau = E_o p_o \left(\left(\frac{R_o + p_o}{p_o}\right)\frac{\tau_1}{T_o} - 1\right)\frac{dp_1}{p_1}$$

Et, en intégrant entre les limites p_o et p_1, T_o et τ_1 on a, toute réduction faite :

$$\tau = \left(\frac{p_o + R_o\left(\frac{p_1}{p_o}\right)^{\frac{\Theta}{K\Sigma T_o}}}{p_o + R_o}\right)T_o$$

Telle est donc la relation très simple qui, pour une vapeur quelconque, existe entre la surchauffe spontanée τ_1 et la température initiale T_o, lorsque cette vapeur tombe subitement de p_o à p_1.

Prenons de suite le cas spécial de la vapeur d'eau. Nous avons :

$$K = 0{,}4 \qquad \frac{\Theta_o}{T_o} = \frac{(R_o + p_o)E_o}{T_o} = 48{,}799481 \quad \Sigma = 425^D$$

Il en résulte :

$$\frac{\Theta}{T_o K\Sigma} = 0{,}2871$$

Et notre équation devient :

$$\tau = T_o\left(\frac{p_o + R_o\left(\frac{p_1}{p_o}\right)^{0{,}2871}}{p_o + R_o}\right)$$

Voyons dans quelles limites cette équation répond aux faits **expérimentaux.** Pour la vapeur saturée à 5 at., nous avons :

$$R_o = 0{,}00472268\ \frac{425^o{,}07}{0{,}3639826} - 5^{at.} = 0^{at.}{,}51528975$$

d'où :

$$\tau = 425^o{,}07\left(\frac{5 + 0{,}51528975\left(\frac{1}{5}\right)^{0{,}2871}}{5 + 0{,}51528975}\right) = 410^o{,}37$$

Retranchons 272°,85, il vient :

$$\theta = 137°,52$$

pour la température centigrade de la vapeur détendue de $5^{at.}$ à $1^{at.}$. La chute de température est donc :

$$152,22 - 137,52 = 14°,7$$

L'expérience nous a donné 15°.

Au lieu d'une vapeur saturée, prenons une vapeur surchauffée. Demandons-nous quelle doit être la surchauffe spontanée de la vapeur à $10^{at.}$ et à 243°,15 ou à $T_o = 516°$, lorsqu'elle tombe à $1^{at.}$.

En résolvant par approximations successives l'équation :

$$\left(10 + 0,09246546\left(1 + 0,353468563\sqrt{u}\right)\frac{1}{u\sqrt{u}}\right) = 0,00472268.\frac{516}{u}$$

nous trouvons d'abord $u = 0,22085$, pour le volume très approximatif de la vapeur à $10^{at.}$ et à 543,15.

Introduisant ensuite cette valeur dans l'équation :

$$R_o = 0,09246546\left(1 + 0,35346856\sqrt{u}\right)\frac{1}{u\sqrt{u}}$$

nous trouvons $R = 1^{at.},03891$: c'est la somme des pressions internes dans cette vapeur à $10^{at.}$ et à 243°,15. Il résulte de là :

$$\tau = 516\left(\frac{10 + 1,03891\left(\frac{1}{10}\right)^{0,2871}}{10 + 1,03891}\right) = 492,51$$

Retranchant 272,85, il reste 219,65 pour valeur de la surchauffe spontanée. L'expérience directe nous a donné 222° : on voit qu'ici encore l'approximation est des plus remarquables. Et je le répète, je montrerai ailleurs les importantes conséquences qui découlent de cette légère différence entre les nombres expérimentaux et ceux de l'équation rationnelle.

§ XIII.

Une des questions les plus importantes qui puisse se présenter dans la mécanique appliquée, c'est la déterminatiou du travail que peut fournir une vapeur par son expansion dans diverses conditions.

Nous avons vu que ce problème est aujourd'hui complétement résolu pour les vapeurs saturées. Occupons-nous en quant aux vapeurs surchauffées et spécialement quant à la vapeur d'eau.

Problème I.

« Dans un cylindre dont les parois sont imperméables à la chaleur » et où se meut sans frottement un piston hermétique, se trouve un » poids de 1k de vapeur dont la pression initiale est p_o, le volume E_1, » la température $\tau_1 = 272,85 + \theta_1$. On laisse le piston reculer len- » tement et la vapeur se détendre, sans addition ni soustraction de » chaleur. On demande quels seront : le travail externe rendu, » l'abaissement de pression et de température pour un accroissement » donné de volume, tel que la vapeur reste surchauffée ou tombe » tout au plus à son point de saturation ? »

Du moment que l'on considère R comme une somme homogène exclusivement fonction du volume des gaz ou des vapeurs, le travail total, externe et interne, dû à une variation de volume dV est :

$$d\Phi = (p + R)\, dV$$

et par la même raison, puisque nous faisons ici la part de *tout le travail produit*, la variation de température qui est la conséquence de ce travail, lui est *exactement proportionnelle*. En désignant donc, comme je l'ai fait dès l'origine, par K la capacité calorifique absolue, et *nécessairement constante*, du corps, on a :

$$- K \Sigma\, d T = (p + R)\, dV$$

mais nous avons :

$$(p + R) = (p_o + R_o)\, \frac{\tau_1}{T_o} \cdot \frac{u_o}{u} \quad \left(\text{Loi}\, \frac{\Theta}{T}\right)$$

et ici nous pouvons poser $dV = du$ et $dT = d\tau$. Il vient donc :

$$- K \Sigma\, d\tau = (p_o + R_o)\, \frac{\tau}{T_o} \cdot \frac{u_o}{u}\, du$$

Équation générale qui s'applique à toutes les vapeurs possibles, pourvu qu'elles restent toujours surchauffées ou atteignent tout au plus leur point de saturation.

Pour le cas spécial de la vapeur d'eau, nous avons : $(p_o + R_o)\, \dfrac{u_o}{T_o} =$

$=0{,}00472268$. Je montrerai ailleurs qu'on a aussi $K=0{,}4$; et comme ici la pression doit être prise en kilogrammes par mètre carré, puisque ce sont là nos unités de mesure, il vient :

$$0{,}4.425 \log. \frac{\tau}{T_o} = 10333.0{,}00472268 \log. \frac{u_o}{u}$$

Ce qui donne, toute réduction faite :

$$\tau = T_o \left(\frac{u_o}{u}\right)^{0,2871}$$

Équation qui nous donne la température absolue τ de la vapeur d'eau primitivement à T_o, quand son volume passe de u_o à u, sans que la masse ne reçoive ni ne perde de chaleur du dehors. Introduite dans l'équation générale $\left(\text{Loi} \frac{\Theta}{T}\right)$ appropriée à la vapeur d'eau, elle donne pour celle-ci :

$$p = \frac{1}{u}\, 0{,}032673588 \left(0{,}14454121.\, T_o \left(\frac{u_o}{u}\right)^{0,2871} - 2{,}8291104 \frac{1}{\sqrt{u}} - 1\right) \quad (p)$$

Équation qui nous indique la pression de la vapeur d'eau primitivement à T_o lorsqu'en produisant du travail externe sans recevoir ni perdre de chaleur au dehors, elle passe du volume u_o au volume u.

D'après le principe même d'où nous sommes partis, le travail total est :

$$\int_{T_o}^{\tau} K \Sigma d\tau = \Phi$$

Le travail interne est : $\int_{u_o}^{u_1} R\, du$. Le travail externe est donc :

$$\int_{T_o}^{\tau} K \Sigma d\tau - \int_{u_o}^{u} R\, du = F$$

Pour la vapeur d'eau surchauffée, cette équation devient :

$$170 (\tau - T_o) - 10333.0{,}09246546 \int_{u_o}^{u} (1 + 0{,}3534856\sqrt{u}) \frac{du}{u\sqrt{u}} = F$$

ou :

$$170 (\tau - T_o) - \left(1910{,}9 \left(\frac{1}{\sqrt{u_o}} - \frac{1}{\sqrt{u}}\right) + 1555{,}3 \log. \frac{u_o}{u}\right) = F$$

Prenons de suite un exemple numérique.

On a 1^k de vapeur d'eau saturée à 1^{at}. On comprime cette vapeur sans addition ni soustraction de chaleur externe de 5 à 1, c'est-à-dire que l'on ramène son volume de $1^{m.3},6543211$ à $0^{m.3},33086422$. On demande quelle température et quelle pression elle atteindra, et quel travail on dépensera pour cette opération?

La température absolue initiale étant ici (272,85 + 100,00), on a d'abord :

$$\tau = 372,85 \left(\frac{5}{1}\right)^{0,2871} = 591^o,84$$

La température s'élève donc par la compression de 100° à 319°. Pour avoir la pression, il nous suffit d'écrire pour u sa valeur 0,33086422 et de poser $T_o\left(\frac{u_o}{u}\right)^{0,2871} = 591^o,84$, dans l'équation ($p$) on trouve ainsi :

$$p = 7^{at},8633$$

Le travail total est ici :

$$0,4.425\,(319-100) = 37330^D$$

Le travail interne:

$$1911\left(\frac{1}{\sqrt{1,6543211}} - \frac{1}{\sqrt{0,33086422}}\right) + 1355 \text{ log. } \left(\frac{1}{5}\right) = 2944^D$$

Le travail externe dépensé à la compression est donc:

$$37220^D - 2924^D = 34306^D$$

L'emploi de ces diverses équations ne présente aucune difficulté lorsqu'il s'agit de la compression de la vapeur. Il n'en est pas toujours ainsi, lorsqu'il s'agit de l'expansion : et c'est là le cas le plus fréquent. La première condition imposée ici, c'est que la vapeur reste surchauffée jusqu'à la fin de la détente, ou atteigne tout au plus son point de saturation ; or, rien ne nous indique dans nos formules le moment où l'on a : $\tau = (272,85 + t_1)$ pour le passage de u_o à u_1. Pour les besoins de la mécanique et de la physique appliquées il serait toutefois très facile de construire une sorte de tableau parlant, à l'aide duquel il serait aisé de trouver la chute de température et de pression, et le travail rendu par suite de la détente d'une vapeur à telle ou telle pression et température initiales.

Chacun peut pour son usage personnel construire très vite un tableau de ce genre.

Problème II.

« On a 1^k de vapeur saturée à $T_o = (272,85 + t_o)$ ou surchauffée « à $(\iota + 272,85) = \tau_o$, à la pression p_o. On fait varier le volume de u_o « à u_1, en ajoutant ou en retranchant de la chaleur de manière à « maintenir la température constante. On demande la pression finale « de la vapeur, le travail rendu ou consommé, et la quantité de « chaleur ajoutée ou soustraite. »

La pression finale est ici facile à déterminer puisque, dans l'équation générale $\left(\text{Loi } \frac{\Theta}{T}\right)$, on a $\frac{T_1}{T_o} = 1$ et qu'il vient ainsi, toute réduction faite, pour le cas particulier de l'eau :

$$p_1 = \left(p_o u_o + 0,0924654\left(\frac{1}{\sqrt{u_o}} - \frac{1}{\sqrt{u_1}}\right)\right)\frac{1}{u_1}$$

En multipliant par du et intégrant entre u_o et u_1, on a :

$$F = 10333\left[\left(p_o u_o + 0,0924654\frac{1}{\sqrt{u_o}}\right)\log.\frac{u_1}{u_o} - 2.0,0924654\left(\frac{1}{\sqrt{u_o}} - \frac{1}{\sqrt{u_1}}\right)\right]$$

pour expression du travail externe rendu ou consommé. Quant à la quantité de chaleur qu'il faut fournir ou soustraire à la vapeur pour maintenir la température constante, elle est évidemment égale au produit du travail total par l'équivalent calorifique du travail, ou par : $A = \frac{1}{\Sigma} = \left(\frac{1}{425}\right)$. Mais le travail total a pour expression :

$$\int (R + p)\, du = \int (p_o + R_o)\, u_o.\frac{du}{u} = (p_o + R_o)\, u_o \log.\frac{u_1}{u_o}$$

Équation qui, appropriée à la vapeur d'eau, devient :

$$\Phi = \left(p_o u_o + 0,0924654\frac{1}{\sqrt{u_o}} + 0,03268321\right)10333 \log.\frac{u_1}{u_o}$$

d'où en divisant par 425^p, réduisant et simplifiant :

$$Q = 24,314\left(p_o u_o + 0,0924654\frac{1}{\sqrt{u_o}} + 0,03268521\right)\log.\frac{u_1}{u_o}$$

Prenons un exemple spécial. On a 1^k de vapeur saturée à $5^{at.}$ et par suite à $T_o = (272,85 + 152,22)$; on laisse le volume passer de 1 à 10 en ajoutant sans cesse de la chaleur pour maintenir T_o constant.

Quelle est d'abord la pression finale? On a ici $u_o = 0^{m.3},363983$; d'où $p_o u_o = 1,819915$ et $u_1 = 3^{m.3},63983$. Il résulte de là :

$$p_1 = \left(1,819915 + 0,0924654 \left(\frac{1}{\sqrt{0.363983}} - \frac{1}{\sqrt{3,63983}} \right) \frac{1}{3,63983} \right.$$
$$= 0^{at.},52882.$$

On voit que la pression est notablement supérieure à celle que donnerait la loi de Mariotte non modifiée comme on l'appliquait aux gaz et aux vapeurs.

Pour ce qui concerne le travail, on a, en introduisant les valeurs numériques en place de u_o, u_1 et p_o :

$$F = 87090^D,6$$

Le travail total est, d'après notre équation :

$$\Phi = 90812^D$$

La chaleur à amener du dehors est donc :

$$\frac{1}{425} \cdot 90812 = 213^{cal.},67$$

Que l'on opère comme je viens de le faire sur de la vapeur primitivement saturée, ou qu'on prenne de la vapeur surchauffée qu'on laisse se détendre avec addition de chaleur externe, l'emploi de nos équations ne présente nulle difficulté et l'on arrive même très rapidement aux résultats numériques. Il en est encore de même, si, au lieu de laisser la vapeur se détendre, on la comprime, et si alors par suite, au lieu d'ajouter de la chaleur, on soustrait sans cesse celle que produit la compression. Il faut seulement faire attention qu'alors la vapeur s'approche de plus en plus de son point de saturation et qu'au-delà, nos formules ne conviennent plus. Je suppose par exemple, qu'on ait de la vapeur à 152°,22, à $0^{at.},52882$ et par suite d'un volume $0^{m.3},363983 = u_o$: il est évident que si par la compression nous ramenons ce volume à $u_1 = \frac{1}{10} u_o$, en soustrayant nos

213^{mil}.,67 de manière à tenir $t_o = 252°,25$ constant, nous aurons de la vapeur saturée à 5^{at}., et si nous continuons de comprimer, en soustrayant du calorique, toute la masse se condensera peu à peu.

Problème III.

« On a 1^k de vapeur saturée à p_o et à t_o : on élève graduellement « la température jusqu'à τ_1, en maintenant la pression constante. « On demande quel sera le travail externe produit par la dilatation, « et quelle sera la quantité de chaleur amenée du dehors. »

La pression externe restant constante et t variant ainsi que u notre équation $\left(\text{Loi } \frac{\Theta_o}{T_o}\right)$ devient :

$$(p_o + R_1) = (p_o + R_o)\ \frac{u_o}{u} \cdot \frac{\tau}{T_o}$$

Appropriée à la vapeur d'eau cette équation devient :

$$\left(p_o + 0{,}0924654\left(1 + 0{,}353486\sqrt{u_1}\right)\frac{1}{u_1\sqrt{u_1}}\right) = \left(p_o + 0{,}0924654\left(1 + 0{,}353486\sqrt{u_o}\right)\frac{1}{u_o\sqrt{u_o}}\right)\frac{u_o}{u_1} \cdot \frac{\tau}{T^o}$$

Équation qui se met sous la forme :

$$\left(u_1 + \frac{0{,}0924654}{p_o\sqrt{u_1}} + \frac{0{,}0326852}{p_o}\right) = D$$

et se résout très vite par tâtonnement par rapport à u_1.

Le travail externe rendu est :

$$F = 10333\, p_o\,(u_1 - u_o)$$

Le travail interne a pour expression :

$$\int R du = \varphi \qquad (\varphi)$$

Pour la vapeur d'eau, nous avons :

$$R du = 10333.\ 0{,}0924654\left(1 + 0{,}353486\sqrt{u}\right)\frac{du}{u\sqrt{u}}$$

ou :

$$\varphi = 1910{,}89\left(\frac{1}{\sqrt{u_o}} - \frac{1}{\sqrt{u_1}}\right) + 777{,}67 \log.\text{vul.}\ \frac{u_1}{u_o}$$

La chaleur qu'il faudra donner à la vapeur pour la porter de τ_o à τ_1 se compose évidemment du produit de $(\tau_1 - \tau_o)$ par la capacité

absolue K, et de la somme de chaleur que coûtent le travail externe et le travail interne.

On a donc :

$$K(\tau_1 - \tau_0) + \frac{\Phi}{425} = Q$$

Prenons un exemple. Soit de la vapeur à 1^{at} initialement à τ_0, portons la à τ_1 : supposons qu'on ait $u_0 = 1^{\text{m.3}},8$ et $u_1 = 2^{\text{m.3}},3$.

A l'aide de notre équation appropriée à la vapeur d'eau, nous trouvons :

$$\tau_0 = 129^\circ,8 \text{ et } \tau_1 = 234^\circ$$

L'équation (F) donne :

$$F = 5166^{\text{D}},5$$

pour le travail externe exécuté pendant que la vapeur s'échauffe de 129°,8 à 234°.

L'équation (φ) donne :

$$\varphi = 244^{\text{D}},4$$

On a donc :

$$Q = 0,4\,(234 - 129,8) + \frac{5166,5 + 244,4}{425} = 54^{\text{cal}},42$$

pour la quantité de chaleur nécessaire pour porter la vapeur de 129°,8 à 234°.

§ XIV.

En divisant Q par $(\tau_1 - \tau_0)$, on a ce que l'on a nommé jusqu'ici et *faussement*, la *capacité calorifique* à pression constante : je dis *faussement*, puisqu'une partie du calorique est employée à produire du travail externe, une deuxième à produire du travail interne et une troisième enfin seulement à *modifier* la température. En divisant $54^{\text{cal}},42$ par (234—129,8) ou par 104,2 on trouve :

$$C_1 = 0,52$$

Ce nombre est un peu plus élevé que celui qu'a trouvé directement M. Regnault (0,47) dans les mêmes conditions de température et de pression. Je montrerai ailleurs l'origine de cette différence peu considérable : cette discussion nous fera faire un progrès de plus dans la connaissance de la constitution des corps.

Quoi qu'il en soit, il est évident que C_1 ne peut être indépendant ni de la pression, ni de la température d'une vapeur, puisque le travail interne qui s'opère dans cette vapeur qu'on échauffe à pression constante dépend du volume spécifique initial et final. Mais je montrerai de plus que C_o, ou ce qu'on a appelé la capacité à volume constant, ne peut non plus *à priori*, et en thèse générale, être regardé comme constant. (Voyez Livre cinquième, chapitre III.)

§ XV.

Je termine ici ce qu'on pourrait nommer l'étude des *propriétés externes* des vapeurs surchauffées, sauf à revenir ailleurs, et au moment opportun, sur des détails plus intimes. J'ai cherché à faire, quant à ces corps gazeux ce que Clausius, Rankine et puis ensuite Zeuner, ont fait d'une manière si remarquable quant aux vapeurs saturées. Sans invoquer aucune hypothèse particulière, et en m'appuyant exclusivement sur les principes de la théorie mécanique de la chaleur, je suis arrivé à une suite d'équations rationnelles et générales dans lesquelles il suffit de remplacer un très petit nombre de termes constants par des nombres spéciaux pour les approprier à telle ou telle vapeur en particulier. La confirmation qu'ont reçue ces équations dans l'application que j'en ai faite à la vapeur d'eau surchauffée, prouve suffisamment qu'elles sont rationnelles et qu'elles répondent à la réalité des phénomènes.

M. Regnault est sur le point de faire paraître le troisième volume de l'ouvrage où se trouvent consignés ses travaux sur les vapeurs et les gaz ; ce volume renfermera probablement ce qui est relatif aux volumes de la vapeur d'eau à diverses températures et pressions. Il se peut, et il est même probable, que ces données numériques introduiront des modifications dans les nombres que j'ai admis pour constants dans nos équations relatives à la vapeur d'eau : mais elles ne modifieront en rien l'exactitude théorique de ces équations.

J'éprouve néanmoins un immense regret d'avoir dû me borner à une seule espèce de traduction numérique : la lecture du Livre cin-

quième convaincra chacun de la légitimité d'un tel regret. Mais il m'a manqué trop d'éléments pour arriver à autre chose qu'à des *à-peu-près*.

D'une part, avec les appareils dont je disposais, je n'ai pu faire pour d'autres vapeurs que celle de l'eau, l'étude si importante de ce que j'ai nommé la surchauffe spontanée (page 176) : et c'est pourtant là en quelque sorte la clef de l'application des équations générales aux cas particuliers. Je n'ai non plus pu déterminer que dans des limites très restreintes la densité des seules vapeurs d'éther et de sulfide carbonique, par exemple, sous diverses pressions et à diverses températures.

Sachant d'ailleurs que M. Regnault a exécuté déjà ce genre d'expériences, et qu'il est en train d'en publier les résultats, je n'ai pas voulu m'exposer à faire par à-peu-près ce qu'il aura fait avec toute l'exactitude désirable.

D'autre part, ainsi qu'on a pu voir, la connaissance du volume spécifique d'une vapeur saturée est indispensable pour arriver à celle du volume de cette vapeur surchauffée à telle ou telle température ; et pour trouver ce volume de la vapeur saturée, il faut connaître aussi la loi suivant laquelle procède r, ou la *chaleur d'évaporation* du liquide, en fonction de t. Or, les expériences si rigoureuses de M. Regnault ne donnent sur une étendue suffisante que les valeurs de Q, ou de la chaleur *totale* d'évaporation ; pour avoir r, il faut, comme on sait, retrancher de Q la somme $\int cdt$ et celle-ci n'a pu être déterminée par M. Regnault qu'entre des limites de température relativement très resserrées. En d'autres termes plus précis, pour l'éther sulfurique, le sulfide carbonique, etc., la valeur de $\int cdt$, et, par suite, celle de r, ne peuvent être connues exactement qu'entre $-20°$ et $+40°$ environ, ce qui est tout à fait insuffisant pour établir une loi rationnelle correcte à n'importe quelle température.

Je n'ai donc pu déterminer l'élément R, par exemple, pour l'éther, le sulfide carbonique, le chloroforme, comme je l'ai fait

pour l'eau, et en suivant la même méthode. Et c'est pourtant là une somme particulière qu'il sera désormais impossible de négliger dans l'étude des vapeurs.

Nous allons voir combien, pour certains gaz eux-mêmes, cette somme serait importante à connaître.

CHAPITRE IV.

THÉORIE DES GAZ.

L'emploi de la théorie mécanique de la chaleur dans l'étude des gaz est des plus faciles et des plus simples, ou des plus difficiles et des plus compliquées.

Si, comme on l'a fait à-peu-près exclusivement jusqu'ici, on fait abstraction complète de l'action réciproque des atomes matériels, de leur volume, de leur position relative, etc., on arrive de la manière la plus directe à des équations très claires et élégantes.

Si, au contraire, on tient compte de ces divers éléments, on se heurte à des difficultés que le manque de données expérimentales convenables empêche l'analyse mathématique de surmonter autrement qu'à-peu-près.

Le premier point de vue est faux, scientifiquement parlant ; mais il est approximativement juste dans l'expression numérique des faits : je m'y placerai d'abord pour préparer des équations qui se prêtent aisément aux besoins de la mécanique appliquée, dans la théorie des moteurs thermiques.

Le second point de vue, au contraire, est seul correct : je m'y placerai en dernier lieu, non pour essayer de vaincre par à-peu-près les difficultés dont je parle plus haut ; mais, au contraire, pour bien les signaler, pour montrer ce qui nous manque encore pour les surmonter, et pour faire ressortir les beaux résultats auxquels conduira la théorie mécanique, lorsque toutes les lacunes expérimentales auront été comblées.

§ I.

Premier point de vue.

Suppositions $R = 0$ et $\Psi = 0$.

Dès le début de cet ouvrage, nous avons vu que quand on tient compte du volume total Ψ des atomes d'un corps et de la valeur R

qui représente la somme des actions attractives ou répulsives que les atomes exercent entre eux, on arrive à une équation générale qui s'applique, non à tel ou tel corps en particulier, mais à tous les corps possibles pris à l'état solide, liquide ou gazeux, pourvu que la somme R puisse être considérée comme homogène, c'est-à-dire comme représentant un ensemble d'actions similaires. En désignant par Ψ le volume atomique, et par V_0, p_0, R_0 et T_0, le volume, la pression externe, la pression interne et la température absolue d'un corps, on a :

$$(p_1 + R_1) = (p_0 + R_0)\frac{T_1}{T_0} \cdot \left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right)$$

pour l'expression de ce que deviennent p et R, lorsque T_0 devient T_1 et lorsque V_0 devient V_1.

Cette LOI $\frac{\Theta}{T}$ n'est en définitive, comme on voit, qu'une généralisation complète de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac. Posons-y en effet $R = 0$ et $\Psi = 0$, il vient :

$$p_1 = p_0 \frac{V_0}{V_1} \cdot \frac{T_1}{T_0} = p_0 \frac{V_0}{V_1}\left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}\right)$$

C'est l'ancienne loi, bien connue, de Gay-Lussac et Mariotte.

Voyons les conséquences de l'hypothèse $R = 0$ et $\Psi = 0$, hypothèse toujours physiquement fausse, rigoureusement parlant.

J'ai dit dès le début que si, quand on échauffe un corps, on tient compte de la chaleur employée en travail externe et en travail interne, l'accroissement de température est nécessairement proportionnel à l'addition de chaleur qui le détermine, et que la température absolue du corps est proportionnelle à la quantité de chaleur réellement présente dans le corps. Dans ces conditions, en un mot, la capacité absolue et réelle K est nécessairement une constante spéciale à chaque corps.

1°. Si nous supposons $R = 0$, dans un gaz quelconque, et si de plus nous maintenons V constant pendant que T_0 devient T_1, il est évident qu'il ne se produira plus ni travail interne ni travail externe; l'accroissement de T deviendra donc aussi proportionnel à la quan-

tité de chaleur ajoutée. Dans l'hypothèse $R=0$, la capacité C_o, dite à volume constant, est donc nécessairement une constante.

2° Laissons p_o constant et laissons V seul croître avec T : cet accroissement que donne l'équation renversée :

$$V_1 = V_o \frac{p_o}{p_1} \cdot \frac{T_1}{T_o} = V \frac{T_1}{T_o}$$

est lui-même proportionnel à la variation de T ; le travail externe produit ou $p_o (V_1 - V_o)$ et la chaleur $\frac{p_o (V_1 - V_o)}{425}$ par lui consommée le sont aussi. Donc dans l'hypothèse $R=0$, la capacité C_1 dite *à pression constante*, est elle-même une constante.

Partons des trois suppositions :

$$R=0 \qquad \Psi=0 \qquad C_o = \text{const.}$$

Nous verrons de suite avec quelle facilité s'établit la théorie dynamique d'un *gaz parfait*.

(A) En désignant par V_o le volume d'un gaz à t_o et à p_o et par V_1 son volume à t_1, p_o restant constant, on a :

$$V_1 = V_o \left(\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_o}\right)$$

d'où :

$$(V_1 - V_o) = \alpha V_o \left(\frac{t_1 - t_o}{1+\alpha t_o}\right)$$

et par conséquent :

$$q = \frac{\alpha V_o (t_1 - t_o) p_o}{\Sigma (1+\alpha t_o)}$$

pour l'expression de la quantité de chaleur consommée par le travail externe $p_o (V_1 - V_o)$ que produit le gaz en passant de V_o à V_1 et de t_o à t_1.

En désignant par δ le poids du mètre cube de gaz à t_o et à n_o at. ou à $p_o = 10333^k n^{at.}$, par Δ, sa densité à 0° et à 1 at. ou $p = 10333^k$, on a :

$$\delta = \frac{\Delta n_o}{1+\alpha t_o}$$

Le poids de notre volume V_o est donc :

$$\tau = V_0 \delta = V_0 \Delta \frac{n_0}{(1+\alpha t_0)}$$

d'où :

$$V_0 = \frac{\pi(1+\alpha t_0)}{\Delta n_0}$$

Et l'on a ainsi :

$$q_1 = \frac{\alpha\pi(t_1 - t_0)\,10333}{\Delta \Sigma}$$

Il vient donc :

$$q_0 = \pi(t_1 - t_0)\left(C_0 + \frac{\alpha\,10333}{\Delta \Sigma}\right)$$

pour la quantité de chaleur que l'on dépense en élevant de t_0 à t_1 la température du poids π d'un gaz dont la capacité à volume constant est C_0, et dont la densité à 0° et à 1^{at} est Δ.

Mais la capacité dite à pression constante n'est autre chose que la quantité de chaleur qu'il faut pour élever de 1° la température de l'unité de poids d'un corps ; on a par suite :

$$C_1 = \frac{q_0}{\pi(t_1 - t_0)} = C_0 + \frac{10333\,\alpha}{\Delta\, 425}$$

(*B*) Si l'on maintient constante la température d'un gaz pendant qu'il se détend en donnant du travail externe ou pendant qu'on le comprime en dépensant du travail externe, il est tout d'abord visible qu'en raison de $C_0 = \text{const.}$, toute la chaleur ajoutée ou soustraite pendant la détente ou la compression sera directement proportionnelle au travail externe produit ou dépensé, et l'on aura :

$$q \pm F : 425^D$$

F étant le travail en kilogrammètres ou dynames. Mais puisqu'un gaz qui change de volume sans changer de température suit la loi :

$$p_1 = p_0 \, \frac{V_0}{V_1}$$

le travail élémentaire externe produit par suite du changement de volume est :

$$pdV = \pm\, p_0\, V_0\, \frac{dV}{V}$$

d'où :

$$F = \pm p_0 V_0 \log. n . \frac{V_0}{V_1}$$

pour le travail total positif ou négatif donné par le changement de volume.

(C) Si un gaz change de volume, sans addition ou soustraction de chaleur externe, il est visible, toujours en vertu de $C_0 = \text{const.}$, que tout le travail externe produit ou dépensé pour le changement de volume, se fera aux dépens ou au profit de la chaleur actuellement présente dans le gaz; F étant le travail positif ou négatif, et t_0 et t_1 étant les températures initiales et finales, on aura, en un mot :

$$F = \pi C_0 \Sigma (t_1 - t_0)$$

pour le travail positif ou négatif produit par π^k de gaz. Il résulte de là :

$$dF = \pm \pi C_0 \Sigma \, dt$$

Mais un gaz qui change de volume, en changeant à la fois de pression et de température, suit la loi :

$$p_1 = p_0 V_0 \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}\right) \frac{1}{V_1}$$

Il en résulte :

$$dF = p dV = \frac{p_0 V_0}{(1 + \alpha t_0)} \cdot \frac{(1 + \alpha t) \, dV}{V}$$

et par conséquent :

$$- \pi C_0 \Sigma \, dt = \left(\frac{p_0 V_0}{1 + \alpha t_0}\right) \frac{(1 + \alpha t) \, dV}{V}$$

Mais π a aussi pour valeur :

$$\pi = V_0 \delta$$

et :

$$\delta = \frac{\Delta p_0}{10333 (1 + \alpha t_0)}$$

Il vient par suite :

$$- \frac{C_0 \Sigma \, dt}{1 + \alpha t} = \frac{10333}{\Delta} \cdot \frac{dV}{V}$$

D'où :

$$\log. \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}\right) = \frac{10333 \, \alpha}{\Delta C_0 \Sigma} \log. \frac{V_0}{V_1}$$

en intégrant entre les limites t_o et t_1, V_o et V_1.

En remplaçant $\left(\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_o}\right)$ par sa valeur tirée de l'équation :

$$p_1 = \frac{p_o V_o}{(1+\alpha t_o)}\left(\frac{1+\alpha t_1}{V_1}\right)$$

ou par $p_1 V_1 : p_o V_o$, on a :

$$\log. \frac{p_1 V_1}{p_o V_o} = \frac{10333}{\Delta C_o \Sigma}. \log. \frac{V_o}{V_1}$$

d'où l'on tire facilement :

$$p_1 = p_o\left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\left(1+\frac{10333\,\alpha}{\Delta C_o \Sigma}\right)} = p_o\left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\gamma}$$

Au point de vue expérimental C_1 est déterminé par l'observation directe, tandis que C_o ne l'est que par un calcul. Remplaçant donc C_o par sa valeur :

$$C_o = C_1 - \frac{10333\,\alpha}{\Delta \Sigma}$$

nous trouvons toute réduction faite :

$$p_1 = p_o\left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\frac{\Delta C_1 \Sigma}{\Delta C_1 \Sigma - 10333\,\alpha}} = p_o\left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\gamma}$$

Telle est la loi de détente ou de compression que suit un gaz auquel on n'ajoute ou ne soustrait point de calorique pendant que V_o devient V_1, et dans lequel on suppose toujours :

$$R = 0 \text{ et } \Psi = 0$$

Il est manifeste que dans cette dernière hypothèse γ est une constante spéciale à chaque gaz.

Il est facile avec les données précédentes de trouver la température que prend un gaz qui change de pression sans recevoir ni perdre de chaleur du dehors et en rendant du travail. Nous avons en effet :

$$p_1 = \left(\frac{1+\alpha t_o}{p_o V_o}\right)\frac{1+\alpha t_1}{V_1} \text{ d'où : } \frac{V_o}{V_1} = \frac{p_1}{p_o}\left(\frac{1+\alpha t_o}{1+\alpha t_1}\right)$$

Substituant cette valeur de $\frac{V_o}{V_1}$ dans l'équation :

$$p_1 = p_0 \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^\gamma = p_0 \left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^\gamma$$

(si δ et Δ sont les densités du gaz répondant à p_1 et à p_0) on a :

$$p_1 = p_0 \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\gamma \left(\frac{1+\alpha t_0}{1+\alpha t_1}\right)$$

d'où :

$$(1+\alpha t_1) = (1+\alpha t_0)\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = (1+\alpha t_0)\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

ou :

$$t_1 = (272{,}85 + t_0)\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 272{,}85$$

$$= (272{,}85 + t_0)\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} - 272{,}85$$

En remarquant que $\alpha = 0{,}003665$ et $\frac{1}{\alpha} = 272{,}85$

(*D*) Si l'on suppose que, selon une loi donnée quelconque, le gaz reçoive ou perde de la chaleur pendant la variation de volume, il est encore facile d'arriver à une équation générale qui exprime toutes les circonstances du phénomène.

La quantité de chaleur élémentaire dQ consommée par un poids M d'un gaz dont la température, la pression et le volume varient simultanément, est :

$$dQ = M\,(C_0\,dt + A\,pdv)$$

Mais :

$$p_1 = \left(\frac{p_0 V_0}{1+\alpha t_0}\right)\left(\frac{1+\alpha t_1}{V_1}\right) = B\,\frac{T_1}{V_1}$$

On a donc :

$$dQ = M\left(C_0\,dt + AB\,\frac{T}{V}\,dV\right)$$

ou ce qui est la même chose :

$$dQ = M\left(C_1\,dt - AB\,\frac{T}{p}\,dp\right)$$

Si donc on connaît la loi qui lie t à V ou à p, ces deux équations s'intègrent et donnent la valeur de Q.

Il est visible que si l'on pose $dQ = 0$, c'est-à-dire que si l'on n'admet ni addition ni soustraction de chaleur dans le changement de volume ou de pression, nos deux équations conduisent immédiatement aux mêmes résultats que (C).

(E) Enfin si l'on suppose qu'un gaz ne donne aucun travail externe pendant qu'il change de volume, la température doit nécessairement rester invariable.

Ce cas est des plus intéressants en lui-même, et au point de vue de la réalisation expérimentale, il a fait, à juste titre, époque dans l'histoire de la théorie mécanique de la chaleur.

Il se rapporte, en effet, à la belle expérience de Joule, que j'ai décrite (Livre I, chapitre V, page 50). Un gaz est renfermé et fortement comprimé dans le réservoiv A (*fig.* 2); on fait le vide dans le réservoir B; les deux vases sont placés dans un réservoir plein d'eau. Lorsque la température de l'eau est bien stationnaire, on ouvre le robinet de communication des deux réservoirs; l'équilibre de pression s'établit rapidement. Si l'on opère sur l'air et si l'on observe le thermomètre du bain après l'ouverture du robinet, on n'aperçoit aucune modification sensible dans la température. Il résulte de là que, quels que soient les changements de température qui ont lieu dans chacun des réservoirs séparément, ces changements sont tels que si l'on mêlait le gaz en une seule masse, sa température finale serait la même que sa température initiale. Il serait très facile d'analyser ce qui se passe dans les deux réservoirs, à l'aide des équations que nous avons trouvées (D). Je reviendrai plus loin sur la valeur réelle de cette expérience.

Je crois n'avoir rien de plus à dire sur les conséquences de l'hypothèse $R = 0$ et $\Psi = 0$. Les équations qui en découlent, sont d'un usage très commode, et elles sont suffisamment exactes, quand on veut calculer les effets d'un moteur quelconque à gaz.

§ II.

Second point de vue.

Supposition $R = \text{var}$.

I. Dans quelles conditions physiques faut-il que se trouve un gaz pour qu'on puisse négliger R? II. A quels caractères peut-on reconnaître ce gaz? III. Quels sont les gaz qui se trouvent naturellement dans ces conditions? IV. A quoi conduirait la connaissance de la loi de variation de R, en fonction de V? V. Quelles données expérimentales sont nécessaires pour arriver à cette connaissance?

Voilà une suite de questions auxquelles il importe de répondre, et cela est facile.

I. *Dans quelles conditions physiques faut-il placer un gaz pour qu'on puisse admettre sensiblement* $R = 0$?

Dans le tome XXI des mémoires de l'Académie des sciences (1847), M. Regnault montre qu'aucun des gaz connus n'obéit rigoureusement à la loi de Mariotte, et (page 410) que la fonction :

$$\left(\frac{V_o}{V_1}\right) : \left(\frac{p_1}{p_o}\right) - 1$$

dépend : 1°. de la pression initiale p_o : 2°. de la différence des pressions p_1 et p_o; 3°. de la température à laquelle se trouve le gaz. On aurait, en un mot :

$$\left(\frac{V_o}{V_1}\right) : \left(\frac{p_1}{p_o}\right) - 1 = \varphi(p_o, p_1, t)$$

Mais cette fonction revient de fait à :

$$\frac{p_o V_o - p_1 V_1}{p_o V_o} = \frac{\Omega_o - \Omega_1}{\Omega_o} = \varphi(p_o, p_1, t)$$

Les produits $p_o V_o = \Omega_o$ et $p_1 V_1 = \Omega_1$ ne sont, comme on voit, autre chose que ce que nous avons nommé depuis longtemps le *travail potentiel externe* d'un gaz.

Mais nous avons trouvé dès le début :

$$\frac{(P + R_o)(V_o - \Psi) - (P_1 + R_1)(V_1 - \Psi)}{(P_o + R_o)(V_o - \Psi)} = \frac{\Theta_o - \Theta_1}{\Theta_o} = \frac{T_o - T_1}{T_o}$$

Θ désignant le travail potentiel total du corps, ce qui donne :

$$\frac{\Theta_o - \Theta_1}{\Theta_o} = \frac{\Theta_o - \Theta_o}{\Theta_o} = 0$$

pour $T_1 = T_o$.

Pour qu'*à égalité de température* un gaz obéisse à la loi de Mariotte, il faut donc qu'on ait $\Omega_o = \Theta_o$, c'est-à-dire que R soit nul ou du moins si petit par rapport à p, que l'intervention de cette somme ne se manifeste plus à l'observation.

Si nous faisons attention que R est toujours une fonction inverse de V, c'est-à-dire que cette somme diminue toujours, et même rapidement, à mesure que $(V-\Psi)$ grandit, la seule inspection de l'équation :

$$p_1 + R_1 = (p_o + R_o)\frac{T_1}{T_o} \cdot \left(\frac{V_o - \Psi}{V_1 - \Psi}\right)$$

nous montre qu'à égalité de volume la variation de p est d'autant plus près d'être proportionnelle aux variations de la température, que celle-ci est plus élevée, et qu'à égalité de température, les variations de p sont d'autant plus près d'être proportionnelles à celles du volume que ce volume lui-même est plus grand, absolument parlant. En d'autres termes plus précis, une vapeur ou un gaz obéissent d'autant plus approximativement à l'ancienne loi de Mariotte qu'ils sont plus surchauffés, plus éloignés de leur point de liquéfaction, ou plus raréfiés. C'est ce que les expériences de M. Regnault ont parfaitement confirmé.

On avait coutume de dire, en physique, que c'est aux approches du point de saturation que les écarts par rapport à la loi de Mariotte deviennent le plus considérables. Cette locution est fausse, car elle tend à faire croire que les propriétés d'une vapeur changent subitement.

Ce qui constitue numériquement la grandeur de la différence qui existe entre les résultats de la loi :

$$p_1 + R_1 = (p_o + R_o)\frac{T_1}{T_o}\left(\frac{V_o - \Psi}{V_1 - \Psi}\right)$$

et de la loi :

$$p_1 = p_o \frac{T_1}{T_o} \cdot \frac{V_o}{V_1}$$

c'est la grandeur relative de p et de R. Nous voyons (Tableau I) qu'à 0°, on a, pour la vapeur d'eau :

$$\frac{R}{p}=\frac{0,00018422}{0,0058967}=0,03124$$

tandis qu'à 240°, on a :

$$\frac{R}{p}=\frac{6,61719}{32,8595}=0,20138$$

Il résulte évidemment de là que, quoique saturée, la vapeur d'eau à 0° s'écarte beaucoup moins de la loi de Mariotte que la vapeur à 240° et à 32^{at},86, parce que la somme R diminue plus rapidement que p, à mesure que V grandit. Mais il n'y a ici rien de subit, rien de particulier au point de saturation même. Si nous prenons de la vapeur d'eau saturée à 0° et si, en empêchant le volume de croître, nous élevons graduellement la température, la valeur de R restera invariable ; nous aurons au cas particulier :

$$p=\frac{0,00472268}{211,906}T-0,00018422$$

Il est visible que p s'approche d'autant plus de *varier* proportionnellement à T, que T devient plus grand ; mais ce n'est pas parce que nous nous éloignons du point de saturation, c'est simplement parce que le produit $\left(\frac{0,00472268}{211,906}\right)$ T devient de plus en plus grand par rapport à 0,00018422.

Ce qui précède s'applique à un gaz tout comme à une vapeur quelconque, parce qu'un gaz est simplement une vapeur plus ou moins éloignée, par une surchauffe naturelle, de son point de liquéfaction sous une pression donnée. La réponse à notre question est maintenant très simple. Pour diminuer la valeur de R relativement à celle de p, il suffit de raréfier un gaz ou de le porter à une température plus élevée.

II. *A quels caractères reconnaîtrait-on un gaz dans lequel* R *serait nul ?*

Nous avons vu que la vapeur d'eau qui passe d'une pression p_0 à une autre plus faible p_1, sans rendre de travail externe, éprouve

toujours un abaissement de température plus ou moins considérable. Celui-ci est dû exclusivement au travail interne $\int RdV$ qui s'opère dans le corps.

Ce n'est point là un fait propre à la vapeur d'eau, puisque nous l'avons analysé et étudié à l'aide d'une équation générale et propre à tous les corps gazeux possibles. Tout corps dans lequel R constitue une somme finie positive, se refroidit nécessairement par l'expansion sans travail externe. Donc, réciproquement, dans tout gaz qui éprouve un refroidissement, R a une valeur finie et positive.

La grandeur de l'abaissement de température que subit un gaz dans telles ou telles conditions, lorsqu'il passe subitement d'une pression à une autre, est donc en quelque sorte l'indice de la grandeur de R dans ces mêmes conditions.

Puisque R diminue à mesure que V grandit, il est évident que le refroidissement qu'éprouve un gaz en tombant d'une pression p à $p_1 < p_0$ sera d'autant moindre que ce gaz se trouvera à une température relativement plus élevée. C'est ce que nous avons vu se vérifier pleinement pour la vapeur d'eau; c'est ce que MM. Joule et Thomson ont depuis longtemps constaté pour l'acide carbonique.

Le petit nombre de gaz qu'on a essayés jusqu'ici (l'air, l'hydrogène, l'acide carbonique, l'ammoniac), éprouvent tous un refroidissement sensible. Mais il existe entre eux des différences très grandes : ainsi, tandis que pour l'hydrogène la chute de température est pour ainsi dire inappréciable, elle est déjà plus grande pour l'air et elle est très considérable pour l'acide carbonique (de 5° pour une chute de $5^{at.}$ à $1^{at.}$).[1] L'ammoniac éprouve un refroidissement encore plus considérable dans les mêmes circonstances, ainsi que je l'ai vérifié de mon côté.

Il y a ici, comme on voit, une contradiction entre la belle expérience de M. Joule (page 51) et les résultats précédents.

Du moment que l'air éprouve un refroidissement en passant d'une pression à une autre sans rendre de travail externe, il est évident

1. *On the thermal Effects of fluids, in motion.* (Joule et Thomson, 1853.)

que l'eau de la cuve où se trouvaient les deux réservoirs A et B (*fig.* 2) devait se refroidir lorsque le gaz avait passé partiellement de A en B. Si M. Joule n'a point observé ce refroidissement, c'est simplement parce qu'il était en réalité trop faible pour se manifester au thermomètre ; et si dans l'expérience que j'ai faite moi-même (page 53) je n'ai pas observé de changement de température, c'est parce que la chute de pression était trop faible pour donner lieu à un refroidissement appréciable. Si le réservoir A avait été beaucoup plus petit que le réservoir B, de manière à ce que le gaz prît un volume d'une trentaine de fois plus grand par son expansion de A en B, et si à l'air M. Joule avait substitué l'acide carbonique, le refroidissement de la cuve d'eau fût certainement devenu appréciable.

Il faut simplement conclure de cette espèce de contradiction que dans l'air, et à plus forte raison dans l'hydrogène, la valeur de R est en réalité très petite par rapport à p aux pressions où nous pouvons opérer sur ces gaz.

III. *Quels sont les gaz qui se trouvent naturellement dans des conditions telles qu'on puisse négliger* R ?

La réponse à cette question se trouve dans le paragraphe précédent.

Ce sont les gaz qui sont relativement les plus raréfiés ou au plus grand état de surchauffe. Et pour le cas particulier, la surchauffe naturelle est mesurée par la distance thermométrique au point de liquéfaction. A la température où nous nous trouvons ce sont donc l'hydrogène, l'azote et l'oxigène. A ces gaz, nous pouvons appliquer les équations du paragraphe précédent, non pas sans erreur scientifique, mais sans commettre d'erreur qui puisse avoir une importance expérimentale notable.

Il n'en est pas de même des autres gaz, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, etc,, etc., dont la liquéfaction s'obtient à 0° par exemple sous des pressions même modérées.

IV. *A quoi conduirait la connaissance de la loi de variation de* R *par rapport à p?*

Il est tout d'abord visible que cette connaissance nous fournirait immédiatement et rigoureusement celle de la loi d'élasticité d'un gaz, puisque nous aurions ainsi :

$$p = (p_o + R_o)\ \frac{T_1}{T_o}\left(\frac{V_o - \Psi}{V_1 - \Psi}\right) - \varphi\ (V - \Psi)$$

Mais ce n'est pas à cette détermination seule que nous serions limités.

La démonstration schematique que j'ai donnée (page 181), et la proposition (II) qui en découle, s'appliquent à tout corps, qui, en vertu de son élasticité remplit toujours d'une masse homogène l'espace qui lui est offert. Elles s'appliquent à un gaz tout aussi bien qu'à une vapeur saturée. Soit donc toujours V_o le volume d'un gaz à la pression p_o; nous avons (*prop.* II) :

$$p_1\ (V_1 - \Psi) = p_o\ (V_o - \Psi)$$

pour l'expression du volume V_1 que prend ce gaz s'il passe à la pression p_1 sans rendre de travail externe et sans recevoir ni perdre de chaleur du dehors. Et si V_o et p_o répondent au point de saturation ou de liquéfaction à la température $T_o = (a + t_o)$ nous avons très sensiblement :

$$(V_o - \Psi) = (V_o - w_o) = (c_o - w) = u_o$$

et il vient :

$$p_1\ (V_1 - \Psi) = p_o u_o$$

Mais nous avons trouvé (chap. II, page 129)

$$A p_o u_o = \frac{p_o\, r_o}{T_o\ dp:dt}$$

Il en résulte :

$$\Omega_o = p_1\ (V_1 - \Psi) = \frac{\Sigma\, p_o\, r_o}{T_o\, dp_o:dt_o}$$

Et puisque :

$$(p_1 + R_1)\ (V_1 - \Psi) = (p_o + R_o)\ (V_o - \Psi)\ \frac{T_1}{T_o}$$

on aurait aussi :

$$\frac{(p_1 + (R_1 = \varphi\, V_1))\ (V_1 - \Psi)\ T_o}{\tau_o} = \frac{\Sigma\, p_o\, r_o}{T_o\, dp_o : dt_o}$$

Équation qui s'applique à un gaz quelconque à la surchauffe spontanée τ qu'il prend en passant subitement de u_0 à V_1, et qui nous montre comment le travail potentiel externe Ω_0 se trouve lié implicitement à la pression p_0, à la température t_0 et à la chaleur d'évaporation r_0 de ce gaz liquifié à p_0 et à t_0.

Ainsi que nous savons, on a nécessairement :

$$p_0 = \varphi\, t_0 \qquad r_0 = \varphi_1\, t_0$$

En désignant par t_1 la température qui répond au point de saturation à p_1 nous avons aussi :

$$\theta_1 = \varphi_2\,(t_0,\, t_1)$$

Si la forme réelle des fonctions φ V, $\varphi\, t_0$, $\varphi_1\, t_0$, $\varphi_2\,(t_0,\, t_1)$ était connue, nous pourrions donc calculer *à priori* : 1°. le volume d'un gaz quelconque amené à l'état de vapeur saturée ; 2° la chaleur d'évaporation du corps à l'état liquide. Il nous suffirait pour cela de chercher expérimentalement un nombre de valeurs de Ω suffisantes pour déterminer dans l'équation fondamentale toutes les inconnues numériques constantes. De l'état actuel d'un gaz nous pourrions, en un mot, induire toutes les propriétés physiques du corps à l'état liquide, et *lors même qu'il nous serait impossible de le liquéfier.*

Je n'ai pas besoin de faire ressortir ce qu'il y a de frappant dans un pareil résultat.

Dans la première édition de cet ouvrage, j'avais donné un exemple d'application des affirmations précédentes. En utilisant les expériences de MM. Joule et Thomson sur le refroidissement de l'acide carbonique qui tombe d'une pression p_0 à une autre p_1, et en partant des observations de Faraday quant au point d'ébullition de l'acide carbonique liquide à diverses pressions, j'étais parvenu à calculer une table donnant les pressions externes que doit exercer le gaz acide carbonique à 0°, lorsqu'on réduit son volume successivement de 1 à $^1/_2$, $^1/_3$ .... $^1/_{20}$ et j'avais mis les pressions ainsi calculées en regard de celles qu'a déterminées directement M. Regnault pour l'acide carbonique à 0°. L'accord presque parfait qui existait entre les deux colonnes de nombres ainsi mis en regard, vérifiait l'exacti-

tude du mode de calcul que j'avais suivi et des principes théoriques d'où j'étais parti. Je m'abstiens néanmoins de reproduire ici cette application spéciale, parceque j'ai été obligé d'y introduire trop d'éléments empiriques sujets à caution et que l'équation nouvelle que j'ai donnée, dans la théorie des vapeurs surchauffées, conduirait beaucoup plus rapidement à des résultats tout-à-fait rationnels, si l'on disposait du peu d'éléments expérimentaux nécessaires.

V. *Quelles sont les données expérimentales les plus indispensables pour établir la théorie correcte des gaz ou des vapeurs très surchauffées, des vapeurs médiocrement surchauffées et des vapeurs saturées?*

Ainsi qu'on a pu voir, la détermination de la somme R répondant à chaque volume spécifique d'un gaz, est l'élément essentiel de la théorie de ce gaz.

Si, comme je l'ai admis comme première approximation, R constituait une somme homogène exclusivement fonction de V, il ne faudrait pour chaque gaz qu'une série très limitée d'expériences pour obtenir la loi selon laquelle procède cette somme. Soient, en effet, p_0 la pression d'un gaz ou d'une vapeur à $T_0 = (272{,}85 + t_0)$; p_1 celle que prend ce gaz, lorsqu'on le porte à $T_1 = (272{,}85 + t_1)$, sans laisser son volume croître. On a, dans la supposition précédente:

$$(p_1 + R_0) = (p_0 + R_0)\frac{T_1}{T_0}$$

d'où:

$$R_0 = \left(\frac{p_1\,T_0 - p_0\,T_1}{T_0 - T_1}\right)$$

C'est la somme des pressions internes pour le volume spécifique V_0, pour le volume de l'unité de poids d'un gaz répondant à p_0. En faisant successivement croître p_0 de manière à ce que $(V - \Psi)$ prenne les valeurs $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$... on aurait promptement les données nécessaires pour trouver, sous forme sinon rationnelle du moins empirique, la loi suivant laquelle R procède en fonction de $V - \Psi$. Pour la plupart des cas, et dans les limites de pressions où nous sommes à même d'expérimenter, la constante Ψ, ou le volume atomique, pourrait être négligée.

En réalité, et rigoureusement parlant, R constitue presque toujours une somme hétérogène, et n'est alors plus exclusivement fonction de V. Pour arriver à tenir compte de ce nouvel élément de trouble dans les équations, il faudra, en outre, recourir à une autre méthode expérimentale; il faudra pour chaque gaz, pour chaque vapeur, faire ce que je n'ai pu faire que pour la vapeur de l'eau, il faudra mesurer rigoureusement la chute de température qu'éprouve le fluide élastique lorsqu'il tombe de la pression p_o à la pression $p_o < p_1$, sans rendre de travail externe. C'est ce genre d'études que MM. Joule et Thomson ont fait, il y a quelques années déjà, avec toute l'exactitude désirable, mais d'une part sur l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique seuls, et d'autre part, dans des limites de pression trop peu étendues. Pour la plupart des gaz appelés permanents, il serait nécessaire de chercher la surchauffe spontanée qu'ils éprouvent lorsqu'ils tombent à 1^{at} en partant de 2, 3, 4.... 100^{at}.

De telles expériences, si éminemment utiles aux progrès ultérieurs de la physique, ne seraient ni difficiles, ni extrêmement dispendieuses, bien qu'en ce sens, elles excèdent certainement les ressources d'un particulier, si dévoué qu'il puisse être à la science.

Au surplus, il se peut que ce que je présente ici comme devant être fait, ait déjà été fait effectivement par M. Regnault; et en tous cas, me paraît-il probable que l'analyse mathématique trouvera dans le tome III de ses travaux de nouvelles données qui pourront être utilisées dans le sens que j'indique.

CHAPITRE V.

THÉORIE DES LIQUIDES ET DES SOLIDES.

Je donne ici telle quelle la traduction du beau travail de Zeuner sur l'application de la théorie mécanique de la chaleur à l'étude des liquides et des solides. A ma connaissance, très peu de données expérimentales nouvelles ont été ajoutées à celles dont Zeuner a pu disposer pour ce travail, et la plupart des lacunes qu'il signale existent encore. Je ne crois pas non plus que l'analyse mathématique ait fait faire un progrès sérieux à la question depuis cette époque.

§ I.

Les principes de la théorie mécanique n'ont été, jusqu'ici, appliqués que dans quelques cas spéciaux à l'étude des manifestations de la chaleur dans les corps solides ou liquides : telles sont, par exemple, les recherches de M. James Thomsón sur les phénomènes que présente l'eau. Mais ce genre d'études a conduit à quelques découvertes théoriques très remarquables dont la justesse a été, plus tard, constatée expérimentalement par MM. W. Thomson et Joule. Comme ces recherches si éminemment intéressantes démontrent le plus puissamment l'exactitude de la nouvelle théorie, je vais m'en occuper encore plus particulièrement dans les pages suivantes et présenter, sur les phénomènes des corps solides et liquides, une série d'études qui me sont propres.

Ainsi que nous l'avons fait pour les vapeurs et les gaz, il faut ici soigneusement distinguer si le corps soumis à l'étude se trouve ou non modifié dans sa structure interne, dans son état d'aggrégation pendant le cours d'une expérience. Nous supposerons d'abord qu'aucune semblable modification n'a lieu, et que le corps reste soit à l'état liquide, soit à l'état solide.

Les équations générales s'appliquent dès lors dans ce cas.

Soient v le volume de l'unité de poids du corps, p la pression à laquelle il est soumis, t la température. Nous avons :

$$\mathrm{AT} = \frac{(272,85+t)}{425} = \mathrm{Y}\left(\frac{dt}{dp}\right) - \mathrm{X}\left(\frac{dt}{dv}\right) \qquad \text{(III)}$$

$$\mathrm{A} = \frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{425} = \frac{d\mathrm{Y}}{dp} - \frac{d\mathrm{X}}{dv} \qquad \text{(II)}$$

et ensuite :

$$\begin{cases} d\mathrm{Q} = \mathrm{X}\,dp + \mathrm{Y}\,dv & \text{(I)} \\ d\mathrm{Q} = (\mathrm{X}dt + \mathrm{AT}dv) : \left(\frac{dt}{dp}\right) & \text{(Ia)} \\ d\mathrm{Q} = (\mathrm{Y}dt + \mathrm{AT}dp) : \left(\frac{dt}{dp}\right) & \text{(Ib)} \end{cases}$$

Ces trois équations se rapportent à la quantité de chaleur externe qu'il faut dépenser lorsque v, p et t s'accroissent de dv, dp et dt.

L'ensemble de ces équations, toutefois, peut maintenant recevoir une forme bien plus simple.

Si nous élevons de dt la température de l'unité de poids, à *volume constant*, la chaleur nécessaire sera :

$$d\mathrm{Q} = c_0 dt$$

c_0 désignant la capacité calorifique vulgaire à *volume constant*. Mais puisque $dv = 0$, l'équation (Ia) donne pour le cas précédent :

$$d\mathrm{Q} = \mathrm{X}dt : \left(\frac{dt}{dp}\right)$$

d'où il suit pour tous les corps :

$$\mathrm{X} = c_0 \left(\frac{dt}{dp}\right) \qquad (1)$$

Si, au contraire, nous chauffons le corps sous une *pression constante*, la chaleur nécessaire sera :

$$d\mathrm{Q} = cdt,$$

c_1 désignant la capacité calorifique vulgaire à *pression constante*. Mais puisque $dp = 0$, l'équation (Ib) donne pour le même cas :

$$d\mathrm{Q} = \mathrm{Y}\,dt : \left(\frac{dt}{dv}\right)$$

d'où il résulte pour tous les corps :

$$\mathrm{Y} = c_1 \left(\frac{dt}{dv}\right) \qquad (2)$$

Si nous utilisons les valeurs précédentes pour la transformation de nos cinq équations générales, nous arrivons à cinq autres équations qui conviennent aussi pour tous les corps :

$$A(a+t)=c_1-c_0\left(\frac{dt}{dp}\right)\left(\frac{dt}{dv}\right) \qquad (3)$$

$$A=\frac{d}{dp}\left\{c_1\left(\frac{dt}{dv}\right)\right\}-\frac{d}{dv}\left\{c_0\left(\frac{dt}{dp}\right)\right\} \qquad (4)$$

$$dQ=c_0\left(\frac{dt}{dp}\right)dp+c_1\left(\frac{dt}{dp}\right)dv \qquad (5)$$

$$dQ=c_0\,dt+A(a+t)dv\left(\frac{dt}{dp}\right) \qquad (6)$$

$$dQ=c_1\,dt-A(a+t)dp\left(\frac{dt}{dv}\right) \qquad (7)$$

Ainsi que le montre leur formation, ces équations conviennent même au cas ou c_1 et c_0 sont des variables ; il est probable que c'est la forme sous laquelle on les emploiera désormais, lorsque les divers phénomènes auront été mieux étudiés par l'expérience : nos connaissances à ce point de vue sont encore fort incomplètes.

En ce qui, pour les corps solides et liquides, concerne la fonction :

$$t=f(v,p)$$

nous savons seulement que, sous la pression atmosphérique, le volume v croît à peu près uniformément avec la température t, c'est-à-dire que dans de certaines limites le coefficient de dilatation peut être regardé comme constant. La dilatation de l'eau a seule été étudiée un peu plus exactement, quoiqu'encore exclusivement sous 1$^{at.}$ de pression.

Quant aux capacités c_1 et c_0, nous connaissons seulement avec exactitude la capacité à *pression constante*, pour divers corps *soumis à la pression atmosphérique*, exclusivement; et nous savons, d'après M. Regnault, que cette valeur croît lentement avec la température, qu'il s'agisse des solides ou des liquides. La capacité à *volume constant*, ou c_1, a été déterminée pour quelques métaux, à l'aide d'un procédé particulier, par M. Weber.

Il n'est pas étonnant, comme nous voyons, que l'on n'ait pu essayer

que, dans des cas isolés, d'appliquer les principes généraux de la théorie mécanique de la chaleur, aux phénomènes qui nous occupent ici.

§ II.

Nous avons à parler ici, en tout premier lieu, d'une étude de M. Thomson.

Supposons l'unité de poids d'un corps soumise à la pression d'une atmosphère : soit v_0 le volume à 0°, et v le volume à t. On écrit communément :

$$v = v_0 + \alpha v_0 t \qquad (8)$$

α désignant le coefficient de dilatation.

Pour la pression constante de l'atmosphère, la différentiation nous donne :

$$\frac{dt}{dv} = \frac{1}{\alpha v_0} \qquad (9)$$

Si nous désignons par γ le poids du mètre cube d'eau à 0°, et par γ_0 celui du corps employé, la pesanteur spécifique de ce corps sera :

$$\varepsilon = \frac{\gamma_0}{\gamma}; \text{ et puisque nous avons } v_0 = \frac{1}{\gamma_0} = \frac{1}{\varepsilon\gamma},$$

il vient :

$$\frac{dt}{dv} = \frac{\varepsilon\gamma}{\alpha} \qquad (10)$$

Supposons maintenant que la pression s'accroisse de dp, sans qu'il n'y ait ni addition ni soustraction de chaleur du dehors, nous aurons : $dQ = o$ et d'après l'équation (7) :

$$o = c_1 dt - A(a+t)dp : \left(\frac{dt}{dv}\right) \text{ d'où } \frac{dt}{dp} = A\,(a+t) : c_1 \left(\frac{dt}{dv}\right) \qquad (11)$$

A l'aide de l'équation, nous trouvons :

$$dt = \frac{A\,(a+t)\,\alpha\,dp}{c_1 \varepsilon\gamma}$$

Telle est l'équation donnée par M. Thomson, quoique sous une forme un peu différente. Elle fait connaître, comme on voit, l'élévation de température dt pour un accroissement de pression dp. Toutefois, elle n'est applicable que dans les cas où l'on peut regarder α comme constant entre 0° et t, ce qui a lieu, en effet, pour la plupart des corps solides et liquides.

Pour le mercure, par exemple, on a :

$\alpha = 0{,}00018153 \qquad c = 0{,}03332 \qquad \varepsilon = 13{,}596 \qquad \gamma = 1000 ;$

d'où il résulte, en exprimant la pression en atmosphères :

$$\Delta t = 0{,}000009572\,(a + t)\,\Delta p.$$

En raison de la très petite élévation de température qui a lieu ici, nous avons pu, sans trop d'erreur, substituer les différences finies Δt et Δp aux différentielles dt et dp.

Supposons que la pression exercée sur le mercure s'élève de $1^{at.}$ à $10^{at.}$; nous avons : $\Delta p = 9^{at.}$, et pour une suite de températures croissantes de 25° en 25°, nous arrivons aux nombres suivants :

Température initiale.	Élévation de température Δt.
0	0°,0243
25	0°,0262
50	0°,0284
75	0°,0306
100	0°,0328

On voit que Δt est d'autant plus fort que la température initiale est plus élevée ; mais de si faibles différences ne peuvent évidemment être vérifiées par les procédés ordinaires d'expérimentation.

La formule de M. Thomson s'applique aussi aux gaz permanents. Comme, d'après M. Regnault, le coefficient α est à fort peu près le même pour tous les gaz et que la valeur $c\varepsilon$, ou la capacité à pression constante, rapportée à l'unité de volume[1], est à fort peu près constante aussi pour tous les gaz, il résulte de l'équation de M. Thomson : « qu'à égalité de température initiale et d'accroissement de pression tous les gaz manifestent le même accroissement de température. »

L'équation (12) ne peut s'appliquer à l'eau qu'après une modification très aisée d'ailleurs.

1. Raum-capacitæt, ou *capacité de l'unité d'espace* : c'est, comme on voit, le produit de la densité du gaz par sa capacité à pression constante ; c'est, en un mot, le poids d'eau que présente *calorifiquement* l'unité de volume.

G.-A. Hirn.

Des expériences faites sous la pression atmosphérique prouvent qu'on a ici :

$$v = v_0 (1 \alpha t + \beta t^2 - \delta t^3) \qquad (13)$$

α, β, et δ étant des constantes qui, d'après M. Kopp, ont les valeurs suivantes :

de 0° à 25°	de 25° à 50°
$\alpha = 0{,}000061043$	$\alpha = 0{,}000065415$
$\beta = 0{,}000007783$	$\beta = 0{,}0000077587$
$\delta = 0{,}00000003734$	$\delta = 0{,}000000035408$

En différentiant, nous avons :

$$\frac{dt}{dv} = 1 : v_0 (-\alpha + 2\beta t - 3\delta t^2) \qquad (14)$$

lorsque la dilatation a lieu sous la pression constante de 1$^{at.}$. En substituant cette valeur dans l'équation (11), nous avons pour l'eau :

$$dt = \frac{A}{c_1} (a + t)\, v_0 (-\alpha + 2\beta t - 3\delta t^2)\, dp.$$

Remarquons que $c_1 = 1$ et $v_0 = 0{,}001$ et posons, comme ci-dessus, Δt et Δp pour dt et dp, il vient :

$$\Delta t = 0{,}02437\, (a + t)(-\alpha + 2\delta t - 3\delta t^2)\, \Delta p \qquad (15)$$

A l'aide de cette formule, nous avons calculé la table suivante, en y ajoutant de suite les valeurs déterminées directement par M. Joule.

TEMPÉRATURE INITIALE de l'eau.	ACCROISSEMENT de la pression en atm.	ACCROISSEMENT de température d'après le calcul.	ACCROISSEMENT de température d'après l'expérience.
1,2	24,34	− 0,0069	− 0,0083
5	24,34	+ 0,0025	+ 0,0044
11,69	24,34	+ 0,0193	0,0205
18,38	24,34	+ 0,0363	0,0314
30	24,34	+ 0,0547	0,0544
31,37	14,64	+ 0,0344	0,0394
40,4	14,64	+ 0,0434	0,0450

On a tout lieu d'être frappé de l'accord remarquable des résultats de la théorie avec ceux de l'expérience ; au-dessous de 3°,9 la compression détermine un *abaissement* de température ; au-dessus, elle donne un *accroissement*.

§ III.

Mais les recherches précédentes conduisent à des développements des plus importants, et il m'a été possible de déterminer, pour différents corps, la capacité calorifique à volume constant.

En effet, lorsque la compression d'un corps a lieu sans addition ni soustraction de calorique, l'équation (6) donne :

$$0 = c_0\left(\frac{dt}{dp}\right) dp + c_1\left(\frac{dt}{dv}\right) dv \text{ d'où } \frac{dp}{dv} = -\frac{c_1}{c_0}\cdot\frac{\left(\frac{dt}{dv}\right)}{\left(\frac{dt}{dp}\right)}$$

D'après l'équation (3), on a généralement :

$$\frac{dt}{dp} = \mathrm{A}\,(a+t) : (c_1 - c_0)\left(\frac{dt}{dv}\right)$$

d'où il résulte :

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{c_1}{c_0}\,(c_1 - c_0)\left(\frac{dt}{dv}\right)^2 : \mathrm{A}\,(a+t). \qquad (16)$$

Si tous les termes du membre droit de cette équation étaient connus, nous pourrions ainsi déterminer l'accroissement de pression dp dû à une diminution de volume dv. En exprimant p en atmosphères et posant $\frac{c_1}{c_0} = \varkappa$, il vient aussi :

$$\frac{dp}{dv} = -c_1\,(\varkappa - 1)\left(\frac{dt}{dv}\right)^2 : 10334\,\mathrm{A}\,(a+t). \qquad (17)$$

Nous devons à M. Aimé[1] et à MM. Colladon et Sturm[2] quelques expériences sur la compression des liquides que je vais utiliser pour calculer, quant au mercure et à l'eau, la valeur de $\varkappa$, et par suite de c_0 (puisque c_1 est connu). D'après ces trois physiciens, on a :

$$dv = -\mu\, v dp,$$

v étant le volume initial, et μ une valeur donnée par l'expérience.

Mais à l'aide de $\frac{dp}{dv} = +\frac{1}{\mu v}$ et de quelques réductions, l'équation (17) donne :

$$\varkappa - 1 = 10334\,\mathrm{A}\,(a+t) : \mu v c_1\left(\frac{dt}{dv}\right)^2 \qquad (18)$$

1. Annales de chimie et de physique, série III, T. VIII, p. 257.

2. Mémoires de l'Académie des sciences (Paris, 1827). Tom. V des savants étrangers.

Les expériences dont nous parlons donnent pour un accroissement de pression de 1^{at} :

		à 12°,6	à 0°
pour le mercure	$\mu=$	0,000004	0,0000033
pour l'eau		0,0000502	0,0000488
		AIMÉ.	COL. et ST.

Appliquons d'abord l'équation (18) au mercure.

Nous avons (10) :

$$\left(\frac{dt}{dv}\right)=\frac{\varepsilon\gamma}{\alpha}$$

et $\varepsilon=13{,}596$, $\gamma=1000$, $\alpha=0{,}00018153$

A 0°, nous avons d'ailleurs :

$$v_0=\frac{1}{13596}$$

et à 12°,06 :

$$v=v_0(1+t\alpha)=\frac{1{,}002287}{13596}$$

En introduisant les valeurs précédentes dans l'équation (18) et en commençant par la valeur de μ répondant à 12°, nous avons :

$$\varkappa=\frac{c_1}{c_0}=\frac{0{,}03332}{c_0}=1{,}1237;$$

d'où : $c_0=0{,}02965.$

La valeur de μ répondant à 0°, nous donne :

$\varkappa=1{,}1466;$ d'où $c_0=0{,}02906.$

La moyenne de ces deux valeurs de c_1 nous donne donc pour la capacité calorifique (*vulgaire*) du mercure à volume constant :

$$c_0=0{,}02932$$

$$\text{et } \frac{c_1}{c_0}=1{,}1352, \qquad c_1-c_0=0{,}00397.$$

Ces valeurs, déterminées pour la première fois, attendent la confirmation de l'expérience.

La détermination de c_0 pour l'eau, est de la plus haute importance ; d'après (14), on a ici :

$$\frac{dt}{dv}=\frac{1}{v_0(-\alpha+2\beta t+3\delta t^2)}$$

En utilisant les valeurs données pour α, β et δ, et remarquant que $v_o = 0{,}001$, nous trouvons, pour $t = 12^o{,}6$:

$$\frac{dt}{dv} = 1:0{,}000000115672 \qquad v = 0{,}0010004$$

pour $t = 0^o$:

$$\frac{dt}{dv} = -1:0{,}000000061045 \qquad v = 0{,}001$$

Enfin, à l'aide de l'équation (18) et de la valeur trouvée pour μ par M. Aimé, nous avons :

$$\varkappa = \frac{c_1}{c_o} = 1{,}00185$$

et, puisque $c_1 = 1$, nous trouvons pour la capacité *(vulgaire)* de l'eau à *volume constant :*

$$c_o = 0{,}9981.$$

En adoptant la valeur indiquée pour μ par MM. Colladon et Sturm, nous aurions :

$$\varkappa = \frac{c_1}{c_o} = 1{,}000508. \qquad \text{d'où } c_o = 0{,}9995\,;$$

La moyenne de ces deux nombres est $c_o = 0{,}9988$; il en résulte :

$$\varkappa = 1{,}0012 \qquad (c_1 - c_o) = 0{,}0012.$$

On voit que, pour l'eau, les capacités à pression constante et à volume constant diffèrent très peu entre elles : c'est ce qui explique *a priori* les faibles accroissements de température que la compression produit dans ce liquide. Les données précédentes méritent aussi une confirmation expérimentale.

Nous aurions pu appliquer la même méthode de calcul à d'autres liquides. En acceptant les résultats précédents comme justes et regardant les valeurs de c à c_1 comme à peu près constantes, nous pourrions aussi, à l'aide de nos équations générales, résoudre d'autres questions concernant le mercure et l'eau ; de telles déductions, toutefois, seraient par trop hasardées, et il me semble plus prudent, en général, de faire toujours marcher de front l'analyse mathématique avec l'expérience.

§ IV.

Nous avons admis jusqu'ici que les corps soumis à l'étude restent dans le même état moléculaire ; il nous reste donc à nous occuper du passage d'un corps solide à l'état liquide, ou de la fusion. Mais, par abréviation, nous ne parlerons ici, en premier lieu, que de la fusion de la glace : les recherches générales qui la concernent, s'appliquent en effet à celles de tout autre corps. — Supposons un réservoir contenant exactement 1 kil. de glace à 0° et sous la pression de 1^{at}. Si nous maintenons cette pression constante, et si nous fournissons de la chaleur externe à la glace, celle-ci fond peu à peu, et la température reste à 0° jusqu'à ce que la totalité se soit convertie en eau.

Ce n'est qu'à partir de ce moment-là que la température s'élève, lorsqu'on continue d'amener de la chaleur. La quantité de chaleur nécessaire pour fondre 1 kil. de glace, sous la pression consta de 1^{at}, a été déterminée expérimentalement : elle est de 79$^{cal.}$,01 d'après M. de la Provostaye, et de 79$^{cal.}$,06 d'après M. Regnault. Nous emploierons désormais la moyenne de ces deux nombres, ou :

$$r = 79^{cal.},035,$$

C'est cette valeur qu'on appelle ordinairement chaleur latente, ainsi que pour la vapeur. On voit, par ce qui précède, que le phénomène de la fusion ressemble exactement à celui de l'évaporation : pendant le passage d'un état d'aggrégation à l'autre, sous une pression constante, la température reste invariable quoiqu'on fournisse au corps une quantité de chaleur très notable. Nous devons en conclure que tout le reste du phénomène est identique, et qu'ainsi une partie de la chaleur r est employée à vaincre la cohésion, tandis que l'autre est convertie en travail externe, car on sait que pendant la fusion il y a toujours un changement de volume.

Nous devons aussi en conclure que la fusion, ainsi que l'évaporation, a lieu à des températures qui varient avec la pression, et que la température est fonction de la pression seule, et non du

volume de la masse, tant qu'il existe simultanément de l'eau et de la glace.

Nous pourrions donc, tout aussi bien que pour la vapeur, distinguer *une eau saturée*, et *une eau surchauffée*. L'eau saturée est celle qui, sous une même pression, se transforme partiellement en glace, par suite de la moindre soustraction de calorique : sous la pression de 1^{at}, par exemple, l'eau est saturée à 0°. L'eau surchauffée, au contraire, est celle à laquelle, sous une pression constante, il faut soustraire d'abord une certaine quantité de chaleur, avant qu'elle ne commence à se solidifier : l'eau qui, sous une atmosphère de pression, possède une température supérieure à 0°, est donc toujours surchauffée. Pour chaque pression à laquelle l'eau est soumise, il existe donc une température de saturation, ou, comme on dit ordinairement, une température de fusion particulière. La pression et la température toutefois, ainsi que nous l'avons dit, sont liées par une loi encore inconnue : des recherches convenables nous donneraient une courbe *analogue* à celle que l'on emploie pour la vapeur, mais non *identique*, car les considérations suivantes nous montreront que la marche de la courbe, pour l'eau saturée, est essentiellement différente de celle qui répond à la vapeur saturée.

La dépendance qui existe entre la pression et la température de saturation de l'eau, et l'*abaissement* du point de congélation par suite de l'*accroissement* de la pression ont été mis en évidence théoriquement par M. James Thomson d'abord, puis par M. Clausius : ils ont été vérifiés expérimentalement par M. William Thomson. Ces mêmes faits, si remarquables, ont été confirmés par les expériences de Bunsen sur la paraffine et le blanc de baleine, et par celles de Hopkins sur la cire, la stéarine et le soufre. Les considérations suivantes vont nous conduire aux expressions données par MM. J. Thomson et Clausius.

Comme les températures qui vont nous occuper sont en grande partie inférieures à zéro et qu'ainsi t serait tantôt négatif, tantôt positif, je pense qu'il est plus convenable de choisir un zéro thermométrique inférieur à celui du thermomètre centigrade. J'adopterai

donc désormais le *zéro absolu* et je désignerai comme toujours la température par T, de manière à poser $T = 273 + t$: le point de congélation de l'eau, sous 1^{at.} de pression, sera ainsi 273°.

Supposons qu'un récipient contienne 1^k de glace sous la pression p (rapportée à l'unité de surface) et à la température T_0 ; soit T la température de saturation répondant à la pression p. Quelle sera la quantité de chaleur nécessaire pour transformer complètement la glace en eau à T sous une pression constante ?

En désignant par c_1 la chaleur spécifique de la glace sous une pression constante, la chaleur nécessaire pour échauffer la glace de T_0 à T sera visiblement :

$$\int_{T_0}^{T} c_1 \, dT$$

Il est probable que la quantité r de chaleur nécessaire ensuite pour fondre la glace à T_0, dépend de T, comme il en est pour la vapeur : on la nomme ordinairement *chaleur latente* ; je la désignerai sous le nom de *chaleur de fusion*.

La quantité de chaleur nécessaire pour fondre la glace dans les conditions indiquées, est donc :

$$Q = \int_{T_0}^{T} c_1 \, dT + r. \qquad (19)$$

Nous l'appellerons *Chaleur totale*, comme nous l'avons fait pour la vapeur.

§ V.

Mais pendant cette opération, il s'exécute un *travail externe*, qu'il s'agit de déterminer.

Lorsque la glace est portée de T_0 à T, il ne se manifeste aucune fusion : cependant le volume change, sous la pression externe p, et il s'exécute aussi du travail. Ce changement de volume, toutefois, est si petit, par rapport à celui qui a lieu pendant la fusion de la glace, que nous pouvons le négliger pour ne nous occuper que du dernier.

Soient v le volume de l'unité de poids d'eau à T_0 et w celui de la glace, à la même température. Si, au début, nous avons M^k de glace sans eau, le volume sera :

$$Mw \qquad (20)$$

et si la masse d'eau finale produite par la fusion sous la pression p est m, le volume de la masse totale est :

$$(M-m)\,w+mv=Mw+m\,(v-w). \qquad (21)$$

Puisque p est constant, le travail externe produit sera :

$$\int_{Mw+m(v-w)}^{Mw} p\,dv = mp\,(v-w)$$

La quantité de chaleur répondant à ce travail sera :

$$W=mAp\;(v-w)$$

ou en désignant, comme nous l'avons fait pour la vapeur, la différence des deux volumes v et w par u :

$$W=mApu \qquad (22)$$

et simplement :

$$W=Apu \qquad (23)$$

si m est précisément égal à 1^k.

La chaleur totale est connue d'après l'équation (19) ; si nous en retranchons la chaleur dépensée en travail externe pendant la fusion, il vient pour la chaleur contenue dans l'eau, et que nous désignerons aussi par J :

$$J=Q-Apu. \qquad (24)$$

Cette valeur nous indique donc combien 1 kil. d'eau à T_0 représente de chaleur de plus qu'un même poids de glace à T_0, sous une même pression p.

Si l'unité de poids de glace avait déjà au début la température T répondant au point de fusion, la quantité de chaleur nécessaire pour opérer la fusion sous la pression correspondante p, serait, comme nous avons vu ci-dessus, r.

Comme ici, c'est la quantité de chaleur Apu qui est dépensée en travail, l'équation :

$$\rho=r-Apu \qquad (25)$$

nous indique l'excès de chaleur contenue dans 1^k d'eau saturée à T par rapport à celle qui est contenue dans un même poids de glace, à la même température et à la même tension. J'appellerai aussi ρ la chaleur interne de l'eau saturée.

La chaleur Apu, transformée en travail, peut encore recevoir une autre expression.

Admettons de nouveau qu'un réservoir contienne m^k d'eau et $(M - m^k)$ de glace à la pression p ; le volume de cette masse est :

$$V = M\,w + mu$$

ou si $M = 1^k$

$$v = w + mu$$

Si, sous une pression constante, on fournit à cette masse une quantité de chaleur dQ, la température restera constante, et les volumes v et w le resteront aussi puisqu'ils ne sont fonctions que de t.

L'accroissement de volume sera donc :

$$dv = udm \qquad (26)$$

Mais puisque la température est constante et qu'il se produit une quantité d'eau dm, la quantité de chaleur externe à fournir sera :

$$dQ = rdm \qquad (27)$$

ou, si nous déterminons dm à l'aide de l'équation (26) :

$$dQ = \frac{r}{u}\,dv \qquad (28)$$

Mais puisque nous avons ici $dp = 0$ et $dt = 0$, les équations générales (I) et (Ia) nous donnent :

$$dQ = Ydv \qquad (29)$$

et :

$$dQ = ATdv : \left(\frac{dt}{dp}\right) ; \qquad (30)$$

en comparant ces trois équations, nous trouvons :

$$Y = \frac{r}{u} \qquad (31)$$

et :

$$\frac{r}{u} = AT : \left(\frac{dt}{dp}\right) \qquad (32)$$

absolument comme nous l'avons eu pour la vapeur. Mais comme

$$dt = dT$$

et comme de plus ici p n'est fonction que de la température de sa turation T, nous avons :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{AuT} \qquad (33)$$

Nous trouvons de la sorte aussi pour la quantité de chaleur transformée en travail, pendant la fusion de la glace :

$$Apu = \frac{pr}{T\frac{dp}{dt}} \qquad (34)$$

§ VI.

Les développements précédents forment les bases de l'étude du phénomène de la fusion. Malheureusement nous ne disposons que de très peu de résultats expérimentaux qui nous permettent d'appliquer les équations précédentes à des recherches ultérieures : nous allons étendre nos investigations théoriques aussi loin que nous le permettent les résultats connus.

A la pression de 1^{at}, le point de fusion de la glace est 0° ou T = 273°.

A cette température, le volume de l'unité de poids de l'eau est : $0{,}001 = v$.

Le volume de la glace est : $w = 0{,}001087$.

La *chaleur de fusion* est : $r = 79{,}035$.

Ces valeurs nous conduisent à : $u = v - w = -0{,}000087$. En les introduisant dans l'équation (33), il vient pour T = 273° (ou le point de fusion à 1^{at}) :

$$\frac{dp}{dT} = -79{,}035.424 : 0{,}000087.273.10334 = -136{,}53 \qquad (35)$$

ou :

$$\frac{dT}{dp} = -0{,}007234 \qquad (36)$$

Cette dernière équation a été donnée pour la première fois par M. J. Thomson, qui avait trouvé $\frac{dT}{dp} = -0{,}0075$. Elle met en lumière ce résultat surprenant, c'est qu'aux approches du point de congélation, un accroissement de pression a pour conséquence un

abaissement de la température de fusion : c'est-à-dire que sous une pression supérieure à 1$^{at.}$, l'eau ne se congèle plus qu'au-dessous du 0 du thermomètre centigrade ou de Celsius.

L'exactitude de cette affirmation de la théorie a été mise entièrement hors de doute par les expériences de M. W. Thomson, qui démontrent en effet qu'à 8$^{at.}$,1, et 16$^{at.}$,8 le point de fusion est à : —0°,059 et —0°,129 ; un accroissement de 1$^{at.}$ donne donc un abaissement de 0°,00727 et de 0°,00767, ce qui s'accorde admirablement avec les développements précédents. A l'aide d'un appareil approprié, M. Mousson est parvenu à maintenir l'eau liquide à — 20°, en la soumettant à une pression excessive (de plusieurs milliers d'atmosphères).

En prenant maintenant la température T et la pression correspondante p pour abscisse et ordonnée, nous arrivons à une *courbe de tensions* pour l'eau saturée. Jusqu'ici, toutefois, nous ne connaissons qu'un seul élément de cette courbe : c'est celui pour lequel on a : $T = 273°$ et $p = 1^{at.}$. Mais l'équation (35) nous donne : $dp = -136{,}53\ dT$, d'où nous concluons que la tangente en ce point est à très peu près perpendiculaire à l'axe des abscisses, et que la courbe descend très rapidement vers cet axe à mesure que celles-ci croissent : c'est précisément le contraire que nous présente la courbe de tension de la vapeur.

S'il nous était permis d'admettre que l'équation (35) convient encore pour un abaissement de température de 1°, il en résulterait qu'une pression de 136$^{at.}$ serait nécessaire pour maintenir l'eau liquide jusqu'à — 1° environ.

Cette considération nous montre que le zéro de notre thermomètre est un élément très stable puisque, pour le faire varier sensiblement de position, il faut des changements très grands de pression : c'est encore le contraire qui a lieu pour le point d'ébullition, dont la détermination sur nos thermomètres requiert l'observation exacte du baromètre.

Le point de fusion de la glace doit s'élever, lorsqu'elle est sou-

mise à une pression moindre qu'une atmosphère. Sous le récipient de la machine pneumatique, la congélation de l'eau se fait donc au-dessus de 0°, et c'est ce qu'on doit observer en effet, en y plaçant un mélange d'eau et de glace, dont la température alors doit s'élever. Toutefois, il n'est pas étonnant qu'un tel phénomène ait passé inaperçu jusqu'ici: dans un vide même presque complet, l'élévation de température serait sans doute si excessivement faible qu'il faudrait des dispositions et des instruments tout particuliers pour la constater.

La courbe de tension de l'eau doit avoir la marche qu'indique la figure 13. O est l'origine des coordonnées; les températures sont prises pour abscisses, et les points P_1 et P_2 répondent exactement à $+1°$ et à $-1°$.

L'ordonnée au point zéro O étant OM $= 1^{\text{at.}}$, celle qui répond à la température $-1°$ est d'environ 136, tandis que celle qui répond à $+1°$ doit être à très peu près nulle. Il me semble que des expériences faites pour déterminer la marche de la courbe entre 0° et 1° ne doivent pas présenter des difficultés insurmontables; en comparant les résultats avec ceux de nos formules, on arriverait certainement à des résultats intéressants.

§ VII.

L'équation (19) nous a donné pour la chaleur totale de l'eau :

$$Q = \int_{T_0}^{T} c_1\, dT + r$$

Cette expression donne donc la quantité de chaleur qu'il faut fournir à la glace à T_0, sous la pression de saturation p répondant à T, pour l'échauffer d'abord jusqu'à T_0 et la convertir ensuite sous la pression constante p en eau à T_0. c_1 est ici la capacité calorifique de la glace à pression constante pour laquelle M. Person donne la valeur: $c_1 = 0{,}504$ qui toutefois, jusqu'ici, ne s'applique qu'à une pression de $1^{\text{at.}}$, quoiqu'il soit probable qu'elle est à très peu près constante à toutes pressions. En partant de là, nous avons :

$$Q = 0{,}504\,(T - T_0) + r$$

Supposons, par exemple, que 1^k de glace à — 10° ou $T = 263$ soit soumis à une pression de 1^{at} et doive être fondu, la température de saturation répondant à 1^{at} est alors $T = 273°$, la chaleur à fournir sera ici :

$$Q = 84^{cal.},075$$

puisque pour $T = 273°$ nous avons $r = 79,035$. La fusion de cette glace ne commence que quand la température a été portée de 263° à 273°, ce qui exige d'abord une quantité de chaleur de :

$$0,504\,(273 - 263°) = 5^{cal.},04$$

La quantité de chaleur représentée par l'eau saturée à T_o était d'après l'équation (24) :

$$J = Q - Apu$$

Le second terme qui représente la chaleur transformée en travail, pendant la fusion, ne peut être déterminé que pour la température $T = 273°$, puisque la marche de la courbe de tension n'est pas connue et que, par conséquent, l'équation (34) ne peut pas encore servir à calculer ce terme.

Pour $T = 273°$ nous avions : $u = - 0,000087$, et puisque $p = 10334$ et $A = \frac{1}{424}$, il en résulte pour cette température :

$$Apu = 0^{cal.},00212$$

On arrive ainsi à ce résultat remarquable, qu'ici ce n'est pas la chaleur qui est convertie en travail, mais que c'est le travail qui est converti en chaleur.

Pendant la fusion de la glace à la température $T = 273°$, le travail exécuté par la pression atmosphérique est recueilli par la glace sous forme de chaleur, et nous trouvons pour la chaleur représentée par l'eau à 0° :

$$J = Q + 0,00212$$

ou, si nous admettons que la glace avait initialement la température T_o, mais se trouvait soumise pendant toute l'opération à la pression de 1^{at} :

$$J = 0,504\,(273 - T_o) + 79,035 + 0,00212 = 206,629 - 0,504\,T_o.$$

Si, comme dans l'exemple ci-dessus, nous avons pour température initiale de la glace $T_o = 263°$, il viendra :

$$J = 84{,}977$$

Tandis que la chaleur externe à fournir était :

$$Q = 84^{\text{cal.}}{,}075$$

La différence, comme on voit, est excessivement petite et se trouve certainement dans les limites des fautes possibles d'observation, car la valeur de r répondant à $T = 273°$ est déjà incertaine à la seconde décimale, et la capacité calorifique c_1 déterminée par M. Person sera peut-être aussi légèrement modifiée par des recherches ultérieures. Si donc, pour la température $T = 273°$, nous pouvons regarder la chaleur externe Q comme sensiblement égale à la chaleur J contenue dans l'eau, il n'en sera certainement plus ainsi dans d'autres cas où la quantité de chaleur exprimée en travail externe pourra devenir notable : c'est ce qui arrivera lorsque, par suite de pressions très grandes, la différence entre le volume v de l'unité de poids d'eau et le volume w de la glace à la température correspondante, deviendra notable. Nous ne pouvons savoir encore, pour le moment, si la valeur de Apu est toujours négative pour la glace, c'est-à-dire si, à tous les points de fusion, le volume de l'eau est plus petit que celui de la glace.

Le travail externe que 1k d'eau reçoit sous forme de chaleur, lorsque, sous la pression de l'atmosphère, la glace passe à l'état liquide, est $pu = 0^{D}{,}899$, ce qui, comme nous l'avons déjà vu, est une valeur très petite.

La chaleur latente interne de l'eau est d'après l'équation (25) :

$$\rho = r - Apu$$

Nous ne pouvons aussi déterminer que pour $T = 273°$, cette valeur, qui nous indique combien l'eau représente de chaleur de plus que la glace, à la même température et sous la même pression. Nous avons pour ce cas particulier :

$$\rho = 79{,}035 + 0{,}002 = 79{,}037$$

Cette quantité de chaleur exprimée en travail nous fait connaître le travail total nécessaire pour modifier l'état interne de la glace, de manière à la convertir en eau, à la température indiquée.

Les considérations précédentes nous montrent que les équations qui s'appliquaient au phénomène de l'évaporation s'appliquent aussi à l'étude de celui de la fusion des corps, et si, sous ce dernier rapport, les expériences étaient aussi avancées que sous le premier, nous pourrions résoudre ici des problèmes du même genre que ceux qui nous ont occupés dans le chapitre III. Malheureusement les expériences connues jusqu'ici m'ont fourni trop peu de données pour que j'aie pu avec fruit faire de pareilles recherches théoriques.

LIVRE QUATRIÈME.

PREMIÈRE BRANCHE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Je me propose dans ce quatrième Livre de montrer de quelle vive lumière les principes de la théorie mécanique de la chaleur sont venus éclairer certaines parties longtemps obscures, vagues et arbitraires, de la mécanique-physique des moteurs thermiques ; je me propose de faire ressortir les immenses progrès que leur emploi judicieux introduit dans l'évaluation des effets de ces moteurs, et les nombreux mécomptes qu'il peut éviter aux praticiens.

Mon intention, on le comprendra aisément, ne saurait être de donner dans un ouvrage tel que celui-ci la théorie détaillée de tel ou tel moteur thermique en particulier : ce serait empiéter sur le terrain des monographies. Je me propose bien plutôt de présenter au lecteur un ensemble de vues critiques montrant à quelles règles communes sont soumises aujourd'hui toutes les monographies, à quelles difficultés, souvent insurmontables, elles se heurtent lorsqu'elles veulent conserver un caractère vraiment scientifique, et quels éléments importants on a omis de faire entrer en ligne de compte jusqu'ici dans l'édification de la plupart des théories spéciales.

Dans ma précédente édition, j'avais présenté un chapitre conçu à peu près dans le sens que j'indique ici, tout en éprouvant la crainte de causer une déception à de nombreux lecteurs qui pouvaient s'attendre à trouver des applications particulières de la doctrine thermo-dynamique, bien plutôt qu'une critique des théories telles qu'on les a comprises jusqu'ici.

Depuis cette époque, des lettres de remerciments que m'ont adressées spontanément plusieurs grands constructeurs de l'Allemagne qui se tiennent au courant du progrès, sont venues dissiper mes craintes, me prouver que j'étais entré dans une bonne voie et m'engager à y rester dans cette nouvelle édition. Tout en me servant des principaux éléments et des matériaux de la première édition, auxquels je n'ai rien à modifier, j'ai néanmoins refondu complètement mon premier travail pour y introduire plus de méthode et de clarté ; j'ai supprimé certaines parties trop détaillées ; j'en ai ajouté d'autres qui m'ont semblé nécessaires pour bien faire comprendre au lecteur les principes mêmes de l'application correcte de la théorie thermo-dynamique.

§ 1.

Il existe deux genres de théories des moteurs en général.

Trois choses très distinctes et essentielles sont à considérer dans un moteur quelconque :

1°. Une FORCE, ou cause de mouvement qui détermine en définitive la puissance, l'activité de la machine : sous *forme potentielle*, lorsqu'elle est arrêtée ; sous *forme effective*, lorsqu'elle fonctionne. C'est cette Force qui donne au moteur son nom générique ; ainsi nous disons avec beaucoup de justesse : Machine calorique, Machine électro-magnétique, etc.

2°. Un corps intermédiaire moyennant lequel la Force peut manifester son action, exercer sa puissance sur d'autres corps. C'est ce corps qui donne au moteur son nom spécifique ; c'est ainsi que nous disons : Machine à vapeur, à gaz, à éther, etc.

3°. Un ensemble de pièces, les unes fixes, les autres mobiles, constituant un *organisme*, et recueillant l'action de la Force sur le Corps intermédiaire. C'est cet ensemble qui fait du moteur ce que nous appelons une machine, et dont les diverses formes constituent les variétés dans le genre et dans l'espèce. C'est ainsi que nous disons : machine à vapeur, *à détente fixe ou variable, avec ou san condensation*, etc.

D'après cela, pour établir la théorie spécifique ou particulière d'un moteur, nous avons visiblement à remplir deux conditions tout à fait essentielles.

1°. Il nous importe d'abord de connaître exactement tous les phénomènes auxquels donne lieu l'action de la Force sur le Corps qui sert d'intermédiaire. C'est ainsi que pour construire la théorie de la machine à vapeur, il est indispensable de connaître tous les résultats de l'action du calorique sur l'eau.

2°. Ces phénomènes étant bien déterminés, nous avons à chercher à quels effets conduit leur réalisation, lorsque le corps soumis à l'action de la Force se trouve renfermé dans un organisme spécial, capable de recueillir et de transmettre les effets dynamiques produits.

Il est clair qu'aucune théorie spéciale n'est possible avant que la première condition n'ait été remplie avec une approximation suffisante. Mais supposons qu'elle le soit, supposons que nous ayons bien étudié les propriétés les plus saillantes du corps intermédiaire qui spécifie le moteur. Les procédés mêmes à l'aide desquels nous sommes forcés de faire cette étude, nous montrent que la théorie spécifique que nous en tirerons, peut s'établir de deux manières différentes. Que nous étudiions un Corps à l'aide de l'expérience, ou à l'aide de l'analyse mathématique, ou, comme c'est presque toujours le cas, à l'aide des deux à la fois, *cette étude se fait toujours en dehors du moteur lui-même, et indépendamment de toute forme spéciale d'application.* Cela posé :

1°. On peut considérer l'organisme du moteur comme un assemblage de pièces dénuées de propriétés physiques, et n'ayant, par suite, aucune action directe sur le corps qui sert d'intermédiaire à la Force, comme un simple réceptacle mécanique de la somme des efforts que représente cette puissance motrice. On admet alors implicitement que le corps intermédiaire n'éprouve aucune modification dans les phénomènes qu'il produit, lorsqu'on le transporte ainsi du cabinet du physicien, ou de celui du mathématicien dans l'intérieur de la machine qu'il doit faire fonctionner. Pour le cas

de la machine à vapeur, par exemple, on admet ainsi que la loi d'expansion du gaz aqueux reste toujours la même ; on admet implicitement que le cylindre moteur est formé d'une matière *imperméable* au calorique, qu'il ne cède ou ne prend aucune chaleur à la vapeur pendant le travail, etc.

2°. Considérant au contraire les choses comme elles sont en réalité, on peut chercher à tenir compte du rôle que jouent les diverses pièces du moteur, en vertu de leurs propriétés physiques. Aucun corps n'est imperméable au calorique : les métaux moins que tous les autres ; le fer des cylindres, des pistons, etc., s'échauffe aux dépens de la vapeur, ou par suite des frottements. Il y a donc lieu de s'occuper des modifications que ces nouveaux phénomènes introduisent dans les effets dynamiques du corps sur lequel agit le calorique, il y a lieu de voir si cette intervention est favorable ou défavorable, selon les conditions particulières de la construction, etc.

Bien que la première méthode, pour fonder une théorie, puisse à la rigueur reposer sur l'expérience au même titre que la seconde, il n'en est pas moins vrai que celle-ci a un caractère très différent. Toutes deux peuvent affecter la forme analytique et expérimentale ; mais la seconde a de plus une forme pratique, en ce sens que l'on y tient compte des conditions particulières que l'application à tel ou tel cas donné introduit dans les théorèmes généraux qu'a pu édifier l'analyste ou le physicien : je désignerai sous le nom de *théorie pratique* les résultats obtenus ainsi, et le lecteur sera bientôt pénétré de la convenance de cette expression, bien qu'au premier abord, et pour beaucoup de personnes, ces deux mots semblent si contradictoires que l'on ne saurait les réunir sans contre-sens. Nous laisserons le nom de *théorie générique* au résultat final de la première méthode.

C'est d'après cette dernière qu'ont été établies, à peu près sans exception, toutes les théories, fausses ou justes en elles-mêmes, des divers moteurs caloriques. En ce qui concerne la machine à vapeur, par exemple, on ne s'est jamais, en aucune façon, préoccupé du

mode d'intervention des parois des cylindres, considérées comme réservoirs de chaleur, on s'est appuyé sur une prétendue *non-conductibilité des gaz*, pour négliger complètement les pertes ou les bénéfices de chaleur qu'éprouve la vapeur pendant son travail dans le cylindre.

Qu'une théorie, juste ou non d'ailleurs en elle-même, obtenue ainsi, ne soit qu'une approximation, et que la théorie pratique, lorsqu'elle peut s'établir, soit seule exacte, c'est ce qui est évident par soi-même. Mais ce dont la plupart de mes lecteurs assurément seront étonnés, c'est de l'étendue des erreurs auxquelles peut, dans certains cas, conduire ce que j'ai nommé une *théorie générique*. C'est ce que je crois devoir montrer de suite.

§ II.

Étendue des erreurs possibles d'une théorie générique.

Je commence par citer un exemple des plus frappants qui, aujourd'hui, doit être connu de tout le monde.

Parmi les nombreux perfectionnements que Watt a introduits dans la machine à vapeur, et qu'on doit, pour peu qu'on veuille rester juste, considérer comme constituant l'invention de ce moteur, le plus singulier, le moins rationnel en apparence, c'est certainement l'enveloppe à vapeur du cylindre moteur. On sait, en effet, qu'au lieu de faire affluer directement aux boîtes à distribution la vapeur de la chaudière, Watt plaçait le cylindre dans un autre, concentrique et d'un plus grand diamètre, et faisait arriver la vapeur comprimée de la chaudière dans l'espace annulaire compris entre les parois internes du cylindre externe, et les parois externes du cylindre moteur, pour l'introduire seulement ensuite dans les boîtes. Quels ont pu être les raisonnements qui ont dirigé cet homme de génie, pour faire une addition aussi compliquée de construction ? C'est ce qu'il serait fort difficile de dire, et l'on peut même ajouter, qu'en partant des connaissances que l'on avait à son époque, et longtemps après encore, des propriétés de la vapeur d'eau, on devait

regarder l'emploi de la chemise à vapeur comme nuisible, bien plutôt que comme utile. « En effet, pouvait-on dire, si d'une part le cylindre moteur est préservé de tout refroidissement externe par la vapeur qui l'entoure, d'autre part, l'enveloppe elle-même, dont la surface est plus grande, et dont la température, partout égale, est partout plus élevée aussi que celle du cylindre moteur, cette enveloppe doit beaucoup plus perdre par rayonnement et par contact avec l'air, que ne le ferait le cylindre tout seul : il convient beaucoup mieux de se borner à protéger ce dernier avec une enveloppe isolante qui, bien faite, réduit à peu près à rien les pertes de chaleur externes. » Telle est la critique, très correcte en apparence, qu'ont faite de l'enveloppe à vapeur, plusieurs auteurs de mérite, et notamment Tredgold ; critique qui a porté le plus grand nombre de constructeurs à abandonner entièrement l'usage de cet appendice, tandis que d'autres le continuaient par esprit de routine, et pour n'avoir pas la peine de changer quelque chose au patron taillé par le maître. Eh bien ! cette critique, ou, ce qui est beaucoup plus juste, les conclusions qu'on en a tirées, tombent devant les faits, et de la façon la plus surprenante.

Par des expériences très bien faites, M. Combes a démontré que, dans des conditions rigoureusement semblables, une même machine peut donner de 15 à 25 p% de force de plus ou de moins, selon qu'on fait ou non passer la vapeur par l'enveloppe avant de l'introduire au cylindre moteur, et sans que pour cela la dépense en combustible soit modifiée. Tels sont les résultats que j'ai mis, de mon côté, en évidence dans mon mémoire : « Sur l'utilité de l'enveloppe à vapeur » (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, N° 133).

En dehors de toute explication, il est évident que la cause en action ici ne peut être autre que le calorique transmis, dans un cas et non dans l'autre, par les parois du cylindre moteur, dans un sens ou dans l'autre, et l'on voit combien cette action est énergique, puisqu'elle peut modifier de $\frac{1}{4}$ les effets dynamiques d'une machine.

Dans aucune théorie, cependant, on n'avait songé à tenir compte de l'intervention des parois des cylindres. Et j'ajoute que, quand on y eût songé, il eût été impossible de le faire : la théorie mécanique seule permet, sinon de déterminer numériquement des effets qui par leur complication échapperont toujours au calcul, du moins d'indiquer *a priori* leur sens.

Je prends un autre exemple : celui des machines où la puissance motrice est due à l'inflammation, dans le cylindre, d'un mélange convenable d'air et d'un gaz inflammable. Étant connues la nature et les proportions du mélange, il est très facile de calculer la température maxima et l'accroissement de pression, dus à la combustion, en admettant que les *parois du cylindre n'enlèvent aucune chaleur.* Eh bien ! si l'on allume effectivement un pareil mélange dans un réservoir métallique muni d'un manomètre, on trouve que non seulement le manomètre n'atteint jamais la pression calculée, mais que la pression réellement obtenue ne dure pas même $\frac{1}{10}$ de seconde, par suite du refroidissement par les parois. La même chose se passant nécessairement dans le cylindre moteur, on commet une erreur énorme en calculant à l'aide des équations de la théorie générique le travail que peut donner la machine.

Ces exemples sont plus propres qu'aucun autre à nous prouver qu'il est impossible de traiter l'organisme d'un moteur comme un ensemble de pièces passives, et d'établir des équations théoriques comme si le corps intermédiaire (vapeur, gaz, etc.) se comportait dans cet organisme comme dans le cabinet du physicien. Ils nous montrent que les théories génériques, même correctes, qu'on a fondées jusqu'ici, ne peuvent conduire tout au plus qu'à des approximations, et que ce que j'ai nommé *théorie pratique*, pourra seul affecter une forme scientifique. C'est ce que je vais bientôt faire ressortir beaucoup plus en détail. Qu'il me soit seulement permis de le dire en passant, et sans aucun esprit de blâme ou de critique malveillante, cet exemple et tous ceux qui suivront,

expliquent, s'ils ne la légitiment pas, l'espèce de méfiance et presque de dédain qu'ont encore aujourd'hui pour les données de ce qu'on appelle improprement théorie, beaucoup de personnes qui ont acquis leurs connaissances en mécanique appliquée, à l'aide d'une longue pratique, et en dehors d'une étude scientifique sérieuse. Ces personnes ont toutefois le tort grave de condamner ici la science elle-même, au lieu de se borner à en critiquer une application dont, en réalité, le raisonnement et le calcul montrent les côtés fautifs.

Si je ne me trompe, M. Combes est le premier ingénieur qui ait montré, au moins sous une de ses faces, l'importance du rôle que joue, dans les effets de la machine à vapeur, la chaleur cédée ou enlevée au gaz aqueux par les surfaces des pièces fixes ou mobiles en contact avec lui. On peut dire, sans exagération, qu'au point de vue de la science appliquée, la mise en relief de ce rôle constitue un progrès immense et une vraie découverte.

§ III.

Complication extrême de l'analyse des effets d'un moteur calorique, par suite de l'intervention de la chaleur prise ou cédée par les pièces de l'organisme. — Impossibilité qui en résulte d'établir, sous forme générale, une théorie pratique.

Pour bien faire comprendre le caractère de complication qu'affecte l'analyse des effets d'un moteur calorique, lorsqu'on cesse de considérer l'organisme de la machine comme entièrement passif, et pour montrer en même temps qu'il est désormais indispensable de tenir compte de l'action propre à cet organisme, il va me suffire d'analyser avec attention le cas le plus simple en apparence qui puisse se présenter.

Supposons une machine à cylindre unique, sans enveloppe à vapeur, à condensation, à détente variable, travaillant avec vapeur saturée; admettons que le cylindre soit garanti de tout refroidissement externe par une enveloppe isolante, résultat qu'il est toujours possible d'obtenir à bien peu près relativement.

Pour fixer les idées, supposons que la pression dans la chaudière soit de 5$^{at.}$ (152°,2), que la machine soit en plein travail, et que la détente soit d'abord tenue constante de 1 à 5 (en volume). Dans ces conditions, la vapeur afflue de la chaudière au cylindre pendant un cinquième de la course du piston, à partir des deux extrémités. Pendant cette portion de la course, le couvercle inférieur ou supérieur du cylindre, la face inférieure ou supérieure du piston, et les parois du cylindre qui y répondent, se mettent nécessairement à la température de la vapeur; et celle-ci se condense jusqu'à ce que cette condition soit remplie. Dès que la communication avec la chaudière est coupée, et que la détente commence, la vapeur se refroidit et enlève par suite de la chaleur aux parois comprises entre la partie qui répond à la course en pleine pression. A mesure que le piston avance, la vapeur cède de sa chaleur aux parties nouvelles des parois qui lui sont offertes, et *qui n'ont rien reçu* pendant l'afflût de la chaudière au cylindre; mais à mesure que le refroidissement de la vapeur croît, ces parties d'abord chauffées cèdent de nouveau de la chaleur. A partir du milieu du cylindre, la vapeur rencontre des parois qui avaient elles-mêmes été chauffées par la course précédente du piston. Lorsque le piston est arrivé à la fin de sa course, la vapeur qui le poussait, se jette dans le condenseur : pendant cette nouvelle expansion, elle enlève donc de la chaleur à toute la surface libre, et la quantité enlevée varie selon la rapidité de l'écoulement; elle est d'autant plus notable que cet écoulement est plus lent.

Si, avec les faits précédents, nous faisons encore entrer en ligne de compte : 1° la chaleur que le frottement du piston développe, et qui s'ajoute à la vapeur dans une proportion toute autre que le travail qu'elle représente et qu'elle coûte; 2°. le transport de chaleur qui se fait par le contact du piston avec les parois, nous serons obligés de dire que nous nous trouvons devant un ensemble de phénomènes thermiques tellement compliqués que l'analyse mathématique ne pourra jamais l'aborder avec une exactitude satisfaisante. Quelques faits saillants ressortent pour ainsi dire d'eux-mêmes des considérations précédentes.

Dans la machine que nous venons de prendre pour exemple : 1°. les extrémités du cylindre doivent être à une température moyennement plus élevée que le milieu, et c'est ce qu'il est aisé de reconnaître, en effet, par l'observation ; 2°. la moyenne de la température des extrémités est nécessairement inférieure à la température de la vapeur de la chaudière, tandis que la moyenne de la température du milieu est au contraire supérieure à la température moyenne de la vapeur qui se détend. D'où il résulte que, pendant que la vapeur afflue de la chaudière au cylindre, il s'en condense nécessairement une partie plus ou moins grande, et qu'ensuite la loi d'expansion est toute autre que celle qui répond, par exemple, au problème I (page 139). C'est encore là un double fait que j'ai été à même de constater plusieurs fois dans le cours de mes recherches. Le mécanisme de détente de l'une des machines à un cylindre que j'ai étudiées, était en effet tel, que je pouvais connaître très exactement le volume engendré par le piston avant que la détente ne commençât : en divisant par ce volume le poids de vapeur dépensée par coup de piston, poids qui était toujours connu exactement, on avait évidemment la densité de la vapeur. Or, dans les conditions indiquées, cette densité était toujours de beaucoup supérieure à celle qui répondait à la vapeur de la chaudière : il s'opérait donc dans le cylindre, et pendant l'afflût de vapeur, une condensation partielle qui faussait les calculs et qui faisait croire à une densité trop grande. J'ai présenté (bulletin 133 de la Société industrielle de Mulhouse) une critique de l'*indicateur* de Watt qui montre clairement que cet ingénieux instrument ne peut donner, avec une exactitude satisfaisante, la courbe des pressions ; toutefois, j'ai montré aussi qu'il peut au moins servir à faire connaître la pression initiale avant la détente, et la pression finale quand la détente est terminée. Or, ici encore, je n'ai jamais pu trouver un accord quelque peu satisfaisant entre le calcul et l'observation ; la loi d'expansion, en un mot, dans un cylindre unique et sans enveloppe à vapeur, est autre que celle de la vapeur

saturée qui ne reçoit ni ne perd de chaleur extérieurement pendant l'expansion.

L'analyse raisonnée du cas spécial que j'ai choisi comme exemple nous montre que, quand bien même nous saurions tenir compte correctement de l'effet produit par les échanges continus de chaleur qui se font entre le corps du cylindre et la vapeur qui le traverse, la théorie pratique que nous serions à même d'édifier, ne pourrait plus traduire les fonctions de la machine à vapeur en équations générales, et que les formules obtenues affecteraient une forme spéciale selon chaque cas. Il est, de plus, évident que pour beaucoup de systèmes de machine, la construction de ces équations spéciales serait encore impossible. En effet, supposons que dans l'exemple choisi précédemment, la détente, au lieu d'être stable et réglée au cinquième, varie à chaque instant, comme c'est aujourd'hui le cas le plus commun : l'état thermal moyen des pièces du cylindre, déjà si compliqué avec une détente constante, variera d'un coup de piston à l'autre, et avec lui devront varier les équations dans lesquelles nous avons tenu compte de l'action perturbatrice de la chaleur alternativement cédée et enlevée à la vapeur par les parois.

Il est donc, comme je l'ai dit, à tout jamais impossible d'édifier sous forme générale, une théorie pratique, c'est-à-dire exacte et scientifique, de la machine à vapeur. Je vais rendre cette assertion plus claire encore, en montrant combien il faut être circonspect lorsqu'on veut vérifier, à l'aide de la machine à vapeur (ou de tout autre moteur calorique), la théorie mécanique de la chaleur, non dans son principe, mais dans ses détails.

Dans les expériences décrites nous avons déterminé la chaleur fournie à la machine à vapeur, et la chaleur rendue par elle; les expériences ont été conduites de telle sorte que, quels que fussent les changements de régime, les pertes accessoires et indéterminées de chaleur ou de travail étaient constantes; par la nature même du problème, nous n'avions à nous occuper que de ce qui se passe à l'entrée et à la sortie de la machine, et nullement de ce qui se passe

dans son intérieur. Nous avons donc pu conclure, de la manière la plus positive, que le travail livré est exclusivement proportionnel à la chaleur qui manque à la sortie. Cette proposition est capitale pour la théorie, mais c'est, sauf bien peu d'exceptions, tout ce qu'il est possible de vérifier expérimentalement à l'aide de la machine à vapeur; pour nous en convaincre, analysons mieux encore l'exemple de la machine Woolf marchant avec ou sans enveloppe à vapeur.

La pression de la chaudière étant constante et de 3ᵃᵗ·,75, le robinet d'admission étant totalement ouvert, la machine donnait au frein, et par coup de piston, 9910 dynames ou kilogrammètres de travail avec l'enveloppe, et 7612ᴰ sans elle. Diverses recherches, qu'il serait trop long de développer ici, m'ont montré que la machine en question donnait au frein environ 80 p. % de l'effet disponible. Le travail externe rendu était donc en réalité 12385ᴰ dans un cas, et 9515ᴰ dans l'autre.

Dans l'un et l'autre cas, la pression dans le petit cylindre était de 3ᵃᵗ·,75 d'un bout à l'autre de la course; la contre-pression dans le grand cylindre était de 0ᵃᵗ·,2. Le travail dû à la pleine pression était donc constant : je l'ai trouvé, toutes réductions et corrections faites, de 5869ᴰ. Le bénéfice de travail produit par l'enveloppe était par suite dû exclusivement à la détente de la vapeur, et le travail était de (12385 — 5869) = 6516ᴰ avec l'enveloppe, et de (9515 — 5869) = 3646ᴰ, sans enveloppe. Cette énorme différence évidemment ne peut être attribuée qu'à l'action des parois, tenues dans un cas à une température constante de 141°,7 et dans l'autre cas à une température moyenne bien inférieure; mais ceci n'est pas une explication, et il y a lieu d'en chercher une.

L'idée la plus naturelle qui se présente ici, c'est de dire que, puisque dans un cas la vapeur se détend sans addition ni soustraction externe de calorique, et que dans l'autre cas elle reçoit de la chaleur, la loi d'expansion doit être modifiée, et que la chute de pression doit être bien plus rapide en premier lieu qu'en second. Cette interprétation, tout-à-fait correcte en elle-même, est celle

que j'ai donnée, mais trop exclusivement, on va le voir, dans mon mémoire.

Lorsque la machine marchait sans enveloppe, la dépense par coup de piston était de $0^k,4125$ de vapeur à $3^{at.},75$ entraînant $0^k,023$ d'eau en poussière. La pression finale au bout de sa détente était $0^{at.},685$, ce qui répond à 90°. En employant ici la formule de Zeuner, (voyez p. 145) qui répond au cas de la vapeur ne recevant point de chaleur pendant sa détente, on trouve :

$$L = (0{,}4355.1{,}0224 - (0{,}4355 - 0{,}4125)\ 0{,}7882)\ (141°{,}7 - 90°)$$
$$= 22^{cal.},12$$

pour la chaleur consommée en travail, et par conséquent :

$$425.22{,}12 = 9556^D$$

pour le travail dû à la détente.

Lorsque la machine marchait avec enveloppe, la dépense en vapeur sèche et saturée était de $0^k,4125$ par coup de piston ; la pression finale était de $0^{at.},81$, ce qui répond à 94°. Supposons que la vapeur ait reçu des parois du cylindre assez de chaleur pour rester toute entière à l'état de saturation exacte pendant la détente.

La formule de Zeuner, qui répond à ce cas, nous donne :

$$L = 1{,}255.0^k{,}4125\ (141°{,}7 - 94°) = 29^{cal.},9$$

pour la chaleur consommée en travail, et par suite :

$$425.29{,}9 = 12707^D$$

pour le travail produit.

La formule donnée page 149 nous apprend qu'il aurait fallu fournir :

$$Q = 20^{cal.},02$$

à la vapeur pour la maintenir à l'état de saturation.

Si maintenant nous comparons les résultats du calcul avec ceux de l'observation, nous trouvons de singulières contradictions apparentes.

Avec l'enveloppe, nous avions $(6514-3649) = 2868^D$, soit 64 p. % de plus que sans elle. Le calcul précédent ne nous donne que $(12917-9556) = 3361^D$, soit 26 p. % de plus selon qu'on fournit à la vapeur la chaleur nécessaire pour la maintenir gazeuse mais

saturée, ou qu'on ne lui fournit rien. Mais, dira-t-on, peut-être les parois fournissaient-elles plus de 20$^{cal.}$ aux 0^{k},4125, de sorte que la vapeur se surchauffait, se dilatait et donnait une plus forte proportion de travail. Or c'est précisément le contraire qui avait lieu : j'ai très soigneusement mesuré la quantité de chaleur fournie par l'ensemble des parois, et je l'ai trouvée en moyenne de 9$^{cal.}$,5 par coup de piston, c'est-à-dire à peine de la moitié de ce qui serait nécessaire pour tenir la vapeur saturée.

Nous voyons en outre que le travail rendu réellement par la détente, sans l'enveloppe, n'est que de 3648^{D} au lieu de 9554^{D} que donne le calcul : la perte est de 62 p. %. Nous voyons que le travail rendu réellement par la détente, avec enveloppe, est de 6514^{D}, au lieu de 12385^{D} que donnerait la vapeur qu'une addition de calorique maintiendrait saturée pendant l'expansion : ce dernier fait est naturel, puisqu'au lieu de 20$^{cal.}$ la vapeur n'a reçu que 9$^{cal.}$,5.

Où faut-il donc chercher la clef de ces contradictions apparentes?

Par suite de la construction même de la machine Woolf, la vapeur, pour passer du petit cylindre au grand, est obligée de parcourir une longue suite de canaux plusieurs fois coudés à angles vifs. Il est donc impossible qu'elle ait à chaque instant la même pression dans les deux capacités. Mais ce qui étonnera peut-être le lecteur, c'est la grandeur de la différence de ces pressions. Le piston du petit cylindre étant au bout de sa course, ce cylindre étant plein de vapeur à 3$^{at.}$,75, et le tiroir d'admission au grand cylindre s'ouvrant brusquement, le volume de la vapeur passait presque instantanément de 182$^{lit.}$,34 à 216$^{lit.}$,33, par suite des espaces perdus. Comme cette dilatation brusque ne donnait aucun travail externe, la pression dans le grand cylindre et au commencement de la course aurait dû être :

$$3^{at.},75\,\frac{182,34}{216,34} = 3^{at.},16$$

sans enveloppe aussi bien qu'avec elle. Or, sans l'enveloppe, elle tombait à 1$^{at.}$,62; avec l'enveloppe elle tombait à 2$^{at.}$,2. Il résulte de

là que, dans les deux cas, la contre-pression sur le petit piston était plus forte, et la pression sur le grand était plus faible que le calcul ne l'admet. Cette différence entre la contre-pression dans le petit cylindre, et la pression dans le grand, allait en diminuant d'un bout à l'autre de la course des pistons, mais restait toujours très notable. Dès ce moment le travail rendu par la détente devait être plus faible aussi que ce qu'assigne le calcul.

Cette analyse fait ressortir l'énergie et l'étonnante rapidité de l'action des parois. En effet, pourquoi, au commencement de la course du grand piston, avons-nous $2^{at.},2$ avec l'enveloppe, et seulement $1^{at.},62$ sans elle? C'est parce que, pendant son court trajet d'un cylindre à l'autre, la vapeur s'échauffe presque instantanément aux dépens des parois des canaux, lorsque l'enveloppe fonctionne, et en diminuant ainsi de densité, circule plus rapidement par des conduites de mêmes sections : cet échauffement s'opère ici en moins de $\frac{1}{100}$ de seconde.

Cette analyse nous montre aussi : que le bénéfice de travail donné par l'enveloppe ne provient pas uniquement d'une modification de la loi d'expansion, mais qu'il est dû presque tout autant à ce que, dans un cas, l'équilibre des pressions s'établit beaucoup plus vite entre les deux cylindres que dans l'autre cas.

Nous avons dit qu'au lieu de fournir $20^{cal.}$ pendant la détente à nos $0^{k},4125$ de vapeur saturée, nous ne lui avons donné que $9^{cal.},5$. Il semble donc qu'on doive trouver que la vapeur à la fin de la détente, au lieu d'être restée toute entière à l'état saturé, s'est partiellement condensée en raison de ce déficit de chaleur externe. Or, ce n'est pas du tout ce qui avait lieu. Le volume de 1^{k} de vapeur saturée à $3^{at.},75$ est $0^{m.3},475$; le rapport du petit au grand cylindre était de $1 : 4,3243$; un kil. de vapeur passait donc de $0^{m.3},475$ à $0^{m.3},475.4,3243 = 2^{m.3},054$. Ce volume de vapeur saturée répond à fort peu près à $0^{at.},91$. Or telle était précisément la pression finale de la vapeur du grand cylindre marchant avec enveloppe ; notre vapeur était donc saturée. Serait-il vrai que nous avons atteint ce

résultat avec nos 9^{cal},5 au lieu des 20 qu'assignait la théorie ? L'équation fondamentale ou :

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} M\,cdt + d\,(mr) - \frac{mr}{T}\,dt \quad (Q)$$

que nous avons intégrée (p. 149), donnerait-elle une erreur de plus de 50 p. °/₀ ? Nullement.

La théorie nous dit en effet que le travail fourni par la détente d'un gaz ne dépend pas seulement de la quantité absolue de chaleur externe fournie, mais encore, et surtout, de la manière dont cette addition se fait. Dans l'intégration de l'équation (V), nous avons admis implicitement que la chaleur externe Q est fournie à mesure que la vapeur se détend, et en quantités élémentaires précisément telles que la vapeur reste saturée. Or ce n'est pas ainsi que les choses peuvent se passer en réalité dans notre double cylindre.

En désignant par U la vitesse uniforme de la manivelle et par θ l'angle qu'elle fait à chaque instant avec le rayon qui répond à l'extrémité de la course, la vitesse du piston est à chaque instant :

$$u = U \sin \theta = U \sin \omega\, t,$$

ω étant la vitesse angulaire, et t le temps écoulé. Il résulte de là qu'au commencement et à la fin de la course, on a : $u = o$, tandis qu'au milieu on a : $u = U$. La masse totale de vapeur se trouve donc relativement moins longtemps en contact avec les parois vers le milieu de la course du piston qu'aux extrémités.

C'est, par suite, à cette période du milieu que la vitesse d'échauffement de la masse de vapeur, que la quantité élémentaire de chaleur reçue en un instant infiniment petit est *la plus petite* possible ; et c'est aux extrémités de la course qu'elle est la plus grande possible. Si l'on remarque qu'à mesure que la détente s'opère, les surfaces d'échauffement en contact avec la vapeur s'accroissent, on en conclura que c'est à la fin d'une course de piston que la vitesse d'échauffement atteint son maximum. De cette inégalité nécessairement considérable de la vitesse d'échauffement il résulte : 1°. que l'équation (Q) ne peut plus s'intégrer ici sous la forme indiquée (p. 149) ; 2°. qu'au

milieu de la course du piston, la vapeur peut ne plus recevoir assez de chaleur pour rester saturée et gazeuze ; 3°. qu'à la fin de la course au contraire, elle peut recevoir de nouveau ce qui est nécessaire pour l'amener à l'état gazeux et saturé; 4°. qu'ainsi nos 9$^{\text{cal.}}$,5 peuvent très bien suffire en ce dernier sens, mais que seulement nous ne pouvons pas obtenir tout le travail indiqué par l'équation (page 149).

Il me serait facile de multiplier les exemples du genre de celui que je viens de développer; mais ce seul exemple suffit pour montrer combien il faut de circonspection dans l'étude de la machine, lorsqu'on ne veut pas se laisser entraîner à de fausses conclusions relativement à la théorie mécanique de la chaleur. Il nous montre surtout, comme je l'ai dit, l'extrême complication des phénomènes qui résultent de l'intervention de la chaleur prise ou cédée par les pièces de l'organisme d'une machine : phénomènes dont on n'a pas tenu compte jusqu'ici.

§ IV.

Utilité réelle des théories génériques.

J'ai commencé par dire qu'une théorie générique par sa construction même est de nature à nous conduire parfois à des erreurs notables. Puis, j'ai montré que les théories pratiques ne peuvent pas encore être fondées sous forme générale. Ai-je entendu dire par là que les premières sont inutiles et les secondes impossibles? Non, certes. En appuyant sur les erreurs auxquelles semblent conduire les premières lorsqu'on compare leurs résultats à ceux de l'expérience directe, j'ai simplement voulu faire ressortir la grande variété des éléments indispensables qu'on a jusqu'ici négligés d'y faire entrer, et montrer la grande variété d'éléments qui doivent entrer de fait dans les équations réellement correctes.

Les théories génériques, fondées sur les propriétés des corps considérés en dehors du moteur où ils doivent subir l'action du calorique, sont éminemment utiles : 1°. en ce qu'elles nous per-

mettent de comparer correctement deux moteurs du même système : les fautes commises de part et d'autre étant de même ordre, la comparaison peut en effet devenir passablement juste, pourvu qu'on ne perde pas trop de vue, l'action propre aux pièces de l'organisme ; 2°. en ce qu'elles seules peuvent rendre possible l'édification des théories pratiques, en tenant compte des éléments perturbateurs dus à l'organisme même des moteurs.

Fort loin d'avoir à plaisir présenté comme obscur ce que beaucoup de personnes croient trop facile et trop clair, je crois avoir rendu service aux analystes et aux expérimentateurs en appelant leur attention sur un ordre de phénomènes dont on n'avait tenu nul compte jusqu'à présent.

Le paragraphe suivant va nous montrer quels secours les principes généraux de la théorie mécanique, appliqués avec intelligence dans l'ordre expérimental, prêtent déjà à l'analyse pour l'aider à changer bientôt en théorie pratique les théories génériques telles qu'elles ont été posées jusqu'ici.

§ V.

De l'effet utile des moteurs thermiques en général, au point de vue des principes de la théorie thermo-dynamique.

Je vais tout d'abord donner les développements nécessaires à l'examen de cette question qui est des plus importantes en elle-même et qui, faute d'avoir été saisie sous son vrai jour, a donné lieu à des méprises très grandes de la part de plusieurs ingénieurs quant à l'appréciation des moteurs caloriques.

Lorsqu'on veut évaluer l'effet utile, le rendement d'un moteur hydraulique par exemple, on compare la puissance motrice disponible ou le produit de la hauteur de la chute par le poids d'eau que le moteur consomme par unité de temps, avec le travail que ce moteur rend réellement ; et le rapport du premier nombre au second est ce qu'on appelle le rendement. Bien que cette évaluation sommaire et en bloc ne puisse rien nous apprendre sur la nature du

déchet de puissance motrice que l'on trouve toujours par cette comparaison, bien qu'elle ne nous aide, par conséquent, en aucune façon à trouver les moyens de diminuer la perte éprouvée, elle est tout-à-fait correcte et rigoureuse, quant au principe sur lequel elle repose.

Existe-t-il, pour les moteurs thermiques, un moyen équivalent d'évaluation? Existe-t-il dans chacun une puissance disponible absolue à laquelle on puisse comparer l'effet externe réellement obtenu?

Nous allons voir bientôt que le terme de comparaison existe et que nous pouvons même, à l'aide d'expériences bien conduites, nous rendre beaucoup mieux compte de ce qui se passe réellement dans ces moteurs que nous ne sommes en mesure de le faire par l'observation directe à l'égard des moteurs hydrauliques par exemple.

Il est toutefois nécessaire de bien fixer les idées sur le point de départ réel de la comparaison, de bien préciser ce qui constitue de fait la puissance disponible dans les moteurs thermiques. Car c'est bien une méprise sur ce point de comparaison qui a donné lieu aux erreurs dont je parlais plus haut.

Puisque l'équivalent mécanique de la chaleur est la somme totale du travail que peut donner une unité de chaleur, une calorie, l'idée qui se présente le plus immédiatement à l'esprit quant à la mesure du rendement d'un moteur, c'est de regarder comme puissance disponible le produit de l'équivalent par le nombre de calories données par le foyer et de comparer à ce produit le travail donné réellement au frein de Prony.

Ce terme de comparaison serait pourtant complètement faux au point de vue des principes corrects et bien employés de la thermodynamique.

Pour qu'un moteur thermique puisse fonctionner d'une manière continue, il faut que le corps particulier, l'eau, l'éther, l'air, etc., sur qui agit la chaleur, y décrive ce que Clausius a si bien caractérisé sous le nom de *cycle fermé*, il faut que ce corps, après avoir été dilaté par une addition du calorique et après avoir, par suite, poussé

en avant l'une des pièces actives de l'organisme du moteur, revienne à son volume premier par suite d'une soustraction de calorique, afin que cette pièce active de l'organisme puisse revenir elle-même à sa position première et que cette opération puisse se répéter indéfiniment.

Addition de calorique pendant l'une des périodes du mouvement, soustraction de calorique pendant une autre période, telles sont les conditions absolument indispensables de la continuité des fonctions de la machine comme source de travail. Dans une machine à vapeur par exemple, l'addition de calorique à l'eau de la chaudière réduit en vapeur une partie de ce liquide, c'est-à-dire lui fait prendre un volume beaucoup plus considérable sans variation de pression. Cette vapeur pousse en avant la pièce active, le piston moteur. Si après cette propulsion nous ne condensions pas la vapeur par une soustraction de calorique, il est évident que le piston lui-même ne pourrait plus reculer, et le travail produit ne serait pas définitivement gagné en dehors.

Soustraire du calorique au corps à qui nous en avions donné, c'est retrouver une partie de celui-ci. Si cette soustraction est une nécessité première pour la continuité de la marche du moteur, il est dès ce moment impossible que toute la chaleur dépensée au foyer, soit employée à nous donner du travail externe. La seconde proposition de la théorie mécanique fixe de la manière la plus précise le rapport qui existe entre la quantité de chaleur que nous donnons d'abord au corps et celle que nous lui enlevons ensuite.

Pour donner du calorique à un corps et pour lui en enlever ensuite, il faut évidemment que nous disposions d'une source de chaleur à T_0 et d'une source de froid à $T_1 < T_0$. Eh bien ! la seconde proposition nous apprend que quand nous employons la chaleur de manière à faire rendre au corps le maximum de travail externe, il existe entre la quantité Q de chaleur que nous prenons à la source de chaleur à $T_0 = 272{,}85 + t_0$ et la quantité Q_1 de chaleur que nous donnons à la source de froid à $T_1 = 272{,}85 + t_1$, le rapport :

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0}$$

quel que soit le corps employé dans le moteur et pourvu qu'il revienne toujours à son état physique et chimique initial. Je me suis assez étendu ailleurs sur les conditions du maximum d'effet, pour me borner à les rappeler tout à fait sommairement : il faut et il suffit que, pendant le contact du corps avec les sources de chaleur et de froid, aucune partie de la chaleur prise et puis rendue ne soit employée à produire une différence de température.

Mais nous avons :

$$(Q_0 - Q_1)\,\Sigma = (Q_0 - Q_1)\,425 = \Phi$$

d'où :

$$425\left(\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}\right) = \frac{\Phi}{Q_0}$$

Φ étant la totalité du travail externe. Et puisque :

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0} \text{ d'où : } \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

il vient :

$$425\, Q_0 \left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right) = \Phi$$

Si nous posons $Q_0 = 1^{\text{cal.}}$, le produit $\left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right) 425 = \Sigma'$ exprime le maximum de travail que pourra nous donner $1^{\text{cal.}}$ dans le foyer de notre moteur.

Vouloir tirer plus d'effet de celui-ci est aussi absurde que de vouloir élever avec un poids disponible P et une chute H un autre poids $p = P$ à une hauteur $h > H$.

Ainsi donc, étant donnée une différence de température disponible $T_0 - T_1$, c'est :

$$Q_0\Sigma\left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right) = Q_0\Sigma'$$

qui peut nous donner la dépense Q_0, et non pas du tout $Q\Sigma$, comme on aurait pu le croire d'abord et comme quelques ingénieurs l'avaient admis à l'origine de la théorie mécanique.

C'est donc désormais $Q_0\Sigma'$ qui doit être considéré comme l'effet disponible dans un moteur thermique absolument comme PH l'est dans un moteur hydraulique. Et lorsque nous voulons juger un moteur en lui-même, c'est à cet effet disponible que nous devons comparer le travail externe *total* et le travail interne *partiel* qu'il donne effectivement. Les mots en italiques ici, nous conduisent à des distinctions à la fois des plus intéressantes et des plus importantes quant au rendement d'un moteur thermique.

1°. Désignons toujours par Φ la totalité du travail externe effectif que donne le moteur, y compris, par conséquent, celui que consomment, à notre insu, les frottements des divers organes, etc. Il est évident, par suite de cette définition même, que, si toute la chaleur était bien employée, nous aurions :

$$\frac{\Phi}{Q_0\Sigma'}=1$$

mais il est tout aussi évident, par suite de la définition même des conditions physiques du maximum de rendement (voyez p. 82), que jamais ces conditions ne peuvent être réellement remplies. Toutefois elles peuvent l'être plus ou moins, et c'est ici exclusivement que commence la possibilité d'une différence entre les machines à vapeur d'eau saturée ou surchauffée, d'éther, de chloroforme, entre les machines à gaz, etc. Le rapport :

$$\Phi:Q_0\Sigma'=\rho_0<1$$

est ce que j'appellerai le *rendement spécifique* de tel ou tel moteur. C'est en effet ce rendement qui caractérise l'espèce de machine et qui dépend de ce qu'en raison des propriétés physiques du corps sur lequel agit la chaleur, nous pouvons nous approcher plus ou moins des conditions de maximum dans lesquelles ce corps en particulier nous donnerait les mêmes résultats.

2°. Il s'en faut bien que nous puissions utiliser tout le travail externe produit. Par ce fait même qu'une partie de ce travail est consommée par les frottements, les chocs, par les diverses pompes indispensables, etc., par l'*organisme du moteur* lui-même, en un

mot, nous trouvons encore au frein un travail externe rendu autre que Φ. Désignons ce travail par F. Le rapport :

$$F : Q_o \Sigma' = F : \Sigma \left(\frac{T_o - T_1}{T_o} \right) = \rho_1$$

est ce que nous appellerons *le rendement pratique* du moteur. Il est, comme on voit, tout-à-fait analogue à ce qu'on appelle ordinairement le rendement F:PH d'un moteur hydraulique, par exemple, où tous les genres de déchet sont confondus.

3°. Il existe un troisième genre de rendement tout aussi caractéristique. Supposons que nous mesurions directement, comme je l'ai fait pour la machine à vapeur, le déchet de calorique qu'éprouve le corps intermédiaire en nous donnant le travail.

Soit q_o la quantité de chaleur qu'emporte le corps en sortant du générateur et q_1 celle qu'il rend au condenseur (ou rafraichisseur) : la différence $q_o - q_1$ est ce qui aura réellement été employé par le travail total externe Φ, et aura pour valeur :

$$\Phi = \Sigma (q_o - q_1)$$

Notre expérience nous permet donc de déterminer le rendement générique ρ_o.

Le rapport :

$$\frac{F}{\Phi} = \frac{(q_o - q_1)\Sigma}{Q_o \left(\frac{T_o - T_1}{T_o} \right) \Sigma} = \frac{(q_o - q_1)\, T_o}{Q_o (T_o - T_1)} = \rho_2$$

est ce que nous devons appeler le *rendement organique*, puisque effectivement sa grandeur dépend de la perfection de l'organisme même du moteur.

4°. Les trois genres de rendement, que je viens de définir, ont un caractère absolu propre à chacun des moteurs spéciaux auxquels ils s'appliquent. Ils nous apprennent ce que ces moteurs rendent dans les conditions spéciales où ils se trouvent placés, mais ils ne nous permettent pas de comparer entre eux les différents moteurs possibles et de nous faire une idée nette de celui qui peut devenir le plus avantageux au point de vue de l'économie du combustible.

La grandeur de notre travail disponible, ou :

$$Q_o \Sigma \left(\frac{T_o - T_1}{T_o}\right) = Q_o \Sigma'$$

dépend, en effet, comme on voit, de la valeur absolue de la température T_o à laquelle nous pouvons porter le corps intermédiaire avant son arrivée au moteur, et de la différence $(T_o - T_1)$ dont nous disposons.

Discutons ces deux éléments.

La valeur de T_1 ou la température absolue de la source de froid peut être considérée comme un terme qui nous est donné par la nature même : dans le milieu où nous vivons, nous ne pouvons pas, en effet, en thèse générale, refroidir le corps qui a subi l'action de la chaleur à une température inférieure à la moyenne température annuelle du lieu où se trouve le moteur, car tout moyen de réfrigération artificielle nous coûterait au moins autant qu'il nous rapporte.

En prenant, dans nos climats, le 0° de nos thermomètres ou $T_1 = 272{,}85$ comme une constante, nous sommes certainement à la limite inférieure du possible.

La valeur de T_o ou la température du corps avant son arrivée au moteur dépend à la fois de conditions tout-à-fait générales et de la nature du corps employé.

1°. Des conditions générales et communes à tous les moteurs. La limite supérieure est facile à poser ici. Une longue expérience de l'emploi de la vapeur surchauffée m'a démontré que la température de 277° ou $T = 550°$ est la plus élevée à laquelle on puisse faire travailler un moteur, sans brûler les graisses, les garnitures de tige du piston, sans user trop rapidement les organes métalliques qui frottent les uns sur les autres. Nous ne préjugeons certainement pas d'une manière défavorable de l'avenir en posant : $t = 300$ (soit environ $T_o = 573$) comme la limite la plus élevée de la température à laquelle pourra jamais marcher un moteur thermique quelconque.

$$F = Q_o\, 425 \left(\frac{573 - 273}{573}\right) = Q_o\, 223^{D}$$

est donc le maximum d'effet que nous pourrons jamais tirer d'un moteur avec une dépense d'une unité de chaleur.

2°. De la nature du corps employé. Il est tout d'abord évident qu'il faut que le corps puisse, sans se décomposer ou sans altérer les organes du moteur, supporter la température à laquelle nous voulons le porter : mais d'autres éléments interviennent en outre. S'il s'agit par exemple d'un liquide dont nous voulons employer la vapeur saturée, il faut que la tension à $t_o = 300^\circ$ ne devienne pas absolument inacceptable en pratique : sans parler de l'acide carbonique liquide, tels seraient les cas des vapeurs de l'éther, du sulfure de carbone, etc.

Il est évident maintenant que plus nous serons forcés par la nature du corps à nous tenir au dessous de notre limite 300°, plus le moteur sera défectueux en principe.

Si donc nous divisons le travail externe F donné au frein par notre effet maximum disponible, ou Q^o. 223, nous aurons un terme de comparaison qui nous apprendra ce que nous perdons par rapport à ce qui est réellement disponible. Le rapport :

$$F : 223\, Q_o = \rho_3$$

est donc un *rendement comparatif* qui nous donne le résultat pratique d'un moteur.

Les applications que je vais faire de ces diverses définitions et surtout des principes sur lesquels elles reposent vont en faire comprendre l'utilité.

§ VI.

Application des principes précédents à quelques cas particuliers.

Ainsi que je l'ai dit dès le début, il ne peut entrer dans le plan de cet ouvrage de présenter les théories génériques des divers moteurs thermiques connus. Ce serait d'ailleurs répéter ce qui a été fait et très bien fait déjà, en partie du moins, par les analystes éminents qui ont fondé la théorie mécanique de la chaleur. La théorie de la machine à vapeur d'eau saturée a été donnée depuis longtemps par

Clausius. Les simplifications et les perfectionnements que Zeuner a ajoutés depuis à la théorie de la vapeur saturée permettent de résoudre à fort peu près, les problèmes les plus importants qui puissent s'offrir dans l'étude de la machine à vapeur ordinaire.

Les théories génériques des différentes machines à gaz ont aussi été données à plusieurs reprises par divers auteurs. J'ai cependant le regret de le dire, elles l'ont été parfois sous les formes les plus erronées au point de vue des principes de la mécanique rationnelle, sous la forme la plus propre à entraîner à des mécomptes les praticiens qui ont voulu tenter des applications sur une échelle un peu notable en dimensions.

Si mes lecteurs ont bien saisi tout l'ensemble de la théorie des vapeurs et des gaz, et s'ils se sont bien pénétrés des principes développés dans le paragraphe précédent, ils n'éprouveront aucune peine à édifier par eux-mêmes une théorie générique correcte pour tel ou tel cas spécial : cette édification, en effet, ne présente, en général, nulle difficulté sérieuse à celui qui sait saisir l'ensemble des fonctions d'une machine. Je me bornerai donc ici à quelques modèles d'application numérique reposant à la fois sur la théorie générique et sur l'observation stricte des faits.

Je commence par l'exemple de la machine à vapeur surchauffée.

Examinons de près l'expérience première (A) citée page 44.

Une machine marchant avec détente fixe, pression $4^{at.},75$ vapeur surchauffée de $148^o,3$ à 240°, à condensation, eau d'injection à 5°, dépense de vapeur de $0^k,34554$ par seconde, rendait au frein 11250^D. Quel était d'abord le travail total disponible?

La valeur de T_o est ici $(272,85 + 240)$ soit 513°, la valeur de T_1 est $(272,85 + 5,15)$ soit 278°. La dépense de chaleur nécessaire pour évaporer l'eau à $148^o,3$ et l'échauffer de $148^o,3$ à 240° est de :

$$Q_o = 0,34254\ (606,5 + 0,305.148,3 + (240 - 148,3)\ 0,5 - 5)$$
$$= 239^{cal.},26$$

On a donc :

$$Q_o \Sigma - 239,26.425\left(\frac{513 - 278}{513}\right) = 46581^D$$

C'est ce qu'eût donné la machine travaillant, sans perte aucune, dans les conditions de maximum de rendement.

En réalité elle donnait au frein 11250^D^; son rendement pratique était donc :

$$11250 : 46581 = 0{,}2415 \text{ soit } 24{,}15 \text{ p. } \%$$

Par suite du mauvais emploi de la chaleur, par suite des frottements et beaucoup d'autres causes de perte, il y avait donc un déchet de 76 p. % sur le travail disponible.

Quel était le rendement comparatif?

Nous avons :

$$Q\ 254 = 239{,}26.224 = 535594^{D}$$

C'est le travail maximum d'un moteur parfait travaillant entre les limites possibles 300° et 0°. Le *rendement comparatif* est donc :

$$\rho_3 = 112 : 53594 = 20{,}99 \text{ soit } 21 \text{ p. } \%$$

Quels étaient le rendement spécifique et le rendement organique?

Nous avons deux manières de les déterminer : l'une est expérimentale, l'autre repose sur la théorie générique.

1°. L'expérience calorimétrique donnait $37^{cal.},44$ pour la chaleur consommée pour le travail. Le travail total disponible était ainsi :

$$37{,}44.425 = 15912^{D}$$

Le *rendement organique* était :

$$\rho_2 = 11250 : 15912 = 0{,}707 \text{ soit } 71 \text{ p. } \%$$

Le mouvement des organes mêmes de la machine coûtait :

$$100 - 71 = 29 \text{ p. } \%$$

Le *rendement générique* était :

$$\rho_0 = 15912 : 46581 = 0{,}3416 \text{ soit } 34 \text{ p. } \%$$

Le mauvais emploi du calorique, les espaces nuisibles du cylindre, les étranglements des passages de vapeur, peut-être des fuites de vapeur par le piston, etc., coûtaient 100 — 64 = 66 p. %, sur le travail total disponible.

2°. C'est maintenant que la théorie générique va nous permettre d'analyser encore mieux les causes de perte.

Quel est le travail de la vapeur dû à la pleine pression ?

A l'aide de l'équation :

$$p_o = 0{,}00472268\,\frac{T_o}{u_o} - 0{,}09246546\left(1 + 0{,}3534856\sqrt{u}\right)\frac{1}{u\sqrt{u}}$$

et en y posant $p = 4^{at.},5$ et $T_o = 513°$, on trouve aisément que la valeur de u est :

$$u = 0^{m.3},50215$$

Le volume de l'unité de poids d'eau étant sensiblement $0^{m.3},0012$ à 240°, on a :

$$e = 0^{m.3},50335$$

pour volume spécifique de la vapeur à 240° et à $4^{at.},5$.

Le travail dû à la pleine pression est donc :

$$0{,}34559 . 0{,}50335 . 4{,}5 . 10333 = 8089^{D}$$

Quel était le travail dû à la détente ?

Le piston de la machine avait $0^{m},6$ de diamètre ou $0^{m.2},282744$ de section. La course en pleine pression était par suite :

$$0{,}34559 . 0{,}50335 \cdot 0{,}282744 = 0^{m},61523$$

La course totale du piston était $1^{m},8$; le volume croissait donc de $0^{m},61523$ à $1^{m},8$ ou de 1 à $2^{m},9257$. La valeur de u passait en un mot de u_o à $0{,}50335 . 29257 = 1{,}47265$. Comme la vapeur ne recevait ni ne perdait rien par les parois *(théorie générique)*, l'équation (page 207) :

$$\tau = 513\left(\frac{u_o}{u_1}\right)^{0{,}2871}$$

doit nous donner la température absolue finale de cette vapeur détendue ; en posant $T = 513$, il vient :

$$\tau = 513\left(\frac{0{,}50335}{1{,}47263}\right)^{0{,}2871} = 376194 \text{ d'où } t = 104°{,}1$$

Le volume différentiel spécifique de la vapeur saturée à 104°,1 est :

$$u_o = \frac{425{,}30{,}565245{,}2{,}3026}{1{,}15593 . 10333}\log.\left(\frac{272{,}85 + 104109}{100}\right) = 1{,}443$$

Notre vapeur tombe donc légèrement au dessous de son point de saturation, puisque son volume réel 1.473 répond à une température un peu inférieure à 144,3. La différence est si petite que nous pouvons faire usage de nos équations, sans erreur notable.

Or l'équation (F) (page 207) nous donne, en y écrivant :

$$u_0 = 0{,}50335 \text{ et } u_1 = 1{,}47263,\ \tau = 376{,}94,\ T = 513$$

et changeant les signes :

$$F = 170\,(513 - 377) + 191{,}09\left(\frac{1}{\sqrt{0{,}50335}} - \frac{1}{\sqrt{1{,}47265}}\right)$$

$$- 1555 \log.\left(\frac{1{,}47265}{0{,}50335}\right) = 23009$$

pour le travail dû à 1^k de vapeur. En multipliant par la dépense réelle par seconde ou par $0^k{,}34554$, on a :

$$F = 7950^D$$

pour le travail de la détente.

Le travail total externe est donc :

$$8089^D + 7950^D = 16040^D$$

De ce travail nous avons à retrancher : 1°. celui de la pompe alimentaire ou :

$$4{,}5.10333.0{,}00034554 = 16^D{,}1$$

2°. celui qu'exécutait le piston moteur en refoulant la vapeur au condenseur, et que nous pouvons regarder comme théoriquement nul puisque le condenseur recevait de l'eau à 5°, et que la tension de la vapeur dans le condenseur et dans le cylindre d'une machine parfaite eut été de $0^{at}{,}008$ à peine.

Retranchant 16^D de 16040, on a 16024^D pour le travail disponible. Ce nombre est, comme on voit, bien rapproché de 15912^D. Il me sera, sans doute, permis de dire en passant qu'un tel rapprochement témoigne à la fois de l'exactitude des expériences citées dans le chapitre V de la grande approximation de mes équations relatives à la vapeur surchauffée, et en même temps de la justesse de toutes les considérations que j'ai présentées quant aux difficultés qu'offre l'application d'une théorie générique aux moteurs qu'elle concerne. Remarquons en effet à ce dernier égard, que le frein nous a donné 11250^D et non 15950^D : or la perte 3300^D, due pourtant au cas particulier au seul travail qui s'exécutait dans l'organisme du moteur, ne peut pas être prévue même à 10 p. % près dans l'état actuel de la mécanique pratique.

L'exemple précédent montre, dans tout leur ensemble, les moyens d'investigation puissants que les principes de la théorie mécanique mettent aujourd'hui au service d'un physicien-observateur.

Je crois bien faire en terminant ce paragraphe par une comparaison de la machine à vapeur surchauffée, placée dans les bonnes conditions de construction qui sont réalisables aujourd'hui, ou avec un moteur thermique à gaz, placé ainsi, non dans les meilleures conditions réalisées jusqu'ici, mais dans celles qu'on pourrait réaliser.

Les moteurs à gaz, quels qu'ils soient, peuvent se subdiviser en deux classes. Dans les uns, le gaz est chauffé et refroidi à *volume constant;* il donne du travail en se détendant sans recevoir de chaleur du dehors, et il coûte du travail sans émettre de chaleur au dehors. Dans les autres, le gaz est chauffé et refroidi à *pression constante;* il donne du travail externe pendant l'échauffement et, par la détente, il en coûte pendant le refroidissement et par la compression.

Rien n'est plus facile que d'établir la théorie générique de ce genre de moteur. Ici, en effet, s'il agit de l'air, de l'hydrogène, de l'azote, nous pouvons, sans aucune erreur sensible, recourir aux équations qui reposent sur la loi de Mariotte et de Gay-Lussac et sur la constance de la capacité dite à volume constant.

Je commence par ceux de la première espèce.

Soit M un poids de gaz à la pression p_o et à la température t_o; portons-le à la température T_o, sans permettre au volume de croître. La pression va devenir :

$$p_1 = p_o \left(\frac{1 + 0{,}003665\,T_o}{1 + 0{,}003665\,t_o}\right)$$

Laissons le gaz se détendre en agissant sur le piston moteur jusqu'à ce que la température soit revenue à t_o : il faudra, pour cela, que le volume, d'abord V_o, prenne une valeur que nous donne l'équation :

$$t_o = (272{,}85 + T_o)\left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\gamma - 1} - 272{,}85$$

ou :

$$\frac{V_o}{V_1} = \left(\frac{272,85 + t_o}{272,85 + T_o}\right)\frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

La dépense de chaleur pour porter le gaz à volume constant de t_o à T_o est :

$$q_o = C_o M (t_o - t_1)$$

Comme le gaz s'est refroidi par la détente de T_o à t_o, toute cette chaleur q_o a été employée en travail, et nous a donné :

$$f_o = MC_o 425 (t_o - t_1)$$

Travail, qui a aussi pour expression :

$$f = \int_{V_o}^{V_1} pdv = p_o \left(\frac{V_o}{v}\right)^\gamma dv = \frac{p_o V_o}{\gamma - 1}\left(1 - \left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\gamma - 1}\right)$$

ou :

$$f_o = \frac{V_o p_o (1 + \alpha T_o) : (1 + \alpha t_o)}{\gamma - 1}\left(1 - \left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\gamma - 1}\right)$$

puisque : $p_1 = p_o (1 + \alpha T_o) : (1 + \alpha t_o)$.

Refroidissons le gaz de t_o à i, sans permettre *au volume de changer :* la condition nécessaire ici, c'est que i soit tel que, quand nous ramenons ensuite le volume de V_1 à V_o par la compression, sa température et sa pression redeviennent t_o et p_o. Cette valeur de i nous est donc donnée par l'équation :

$$i = (272,85 + t_o)\left(\frac{V_1}{V_o}\right)^{\gamma - 1} - 272,85$$

d'où il résulte en remplaçant $\frac{V_1}{V_o}$ par sa valeur $\left(\frac{272,75 + T_o}{272,85 + t_o}\right)^{\gamma - 1}$

et par conséquent :

$$t_o = \sqrt{(272,85 + T_o)(272,85 + i_o)} - 272,85$$

La chaleur rendue par le refroidissement du gaz est :

$$q_1 = MC_o (t_o - i_o)$$

Et il résulte de la condition énoncée ci-dessus qu'*ancune partie de cette chaleur ne peut plus être employée à réchauffer le gaz.*

Le travail dépensé par la compression qui l'échauffe de i à t_o, est donc :

$$f_1 = M C_o 425 (t_o - i)$$

Ce travail a aussi pour expression :

$$f_1 = \int p dv = p_2 \int \left(\frac{V_1}{v}\right)^\gamma dv = \frac{p_2 V_1}{\gamma - 1}\left(\left(\frac{V_1}{V_o}\right)^{\gamma-1} - 1\right)$$

Équation qui devient :

$$f_1 = \frac{p_o V_o}{\gamma - 1}\left(1 - \left(\frac{V_o}{V^1}\right)^{\gamma - 1}\right)$$

en substituant à p_2 ou valeur $p_o\left(\frac{V_o}{V_1}\right)^\gamma$

En retranchant f_1 de f_o, on a pour le travail externe rendu :

$$F = MC_o 425\left(\sqrt{(272{,}85 + T_o)(272{,}85 + i)} - (272{,}85 + i)\right)$$

ou :

$$F = \frac{p_o V_o}{\gamma - 1}\left(\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t_o} - 1\right)\left(1 - \left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\gamma - 1}\right)$$

Équation qui devient :

$$F = \frac{p_o V_o}{\gamma - 1}\left(\left(\frac{V_1}{V_o}\right)^{\gamma - 1} - 1\right)\left(1 - \left(\frac{V_o}{V_1}\right)^{\gamma - 1}\right)$$

En substituant à $\left(\frac{1 + \alpha T_o}{1 + \alpha t_o}\right)$ sa valeur $\left(\frac{V_1}{V_o}\right)^\gamma$.

En divisant ce travail par la dépense de chaleur :

$$q_o = MC_o(T_o - t_o) = MC_o\left((T_o + 272{,}85) - \sqrt{(272{,}85 + T)(272{,}85 + i)}\right)$$

il vient :

$$q_o \Sigma' = q_o 425\left[1 + \frac{(272{,}85 + i) - \sqrt{(272{,}85 + T_o)(272{,}85 + i)}}{(272{,}85 + T_o) - \sqrt{(272{,}85 + T_o)(272{,}85 + i)}}\right]$$

On voit que cette équation est absolument indépendante de l'espèce de gaz.

Je passe aux gazomoteurs de la seconde espèce, à ceux où le gaz est chauffé et refroidi à pression constante. Je supposerai : 1°. qu'un poids Π d'un gaz, à la température i, et à la pression n, est pris par une pompe foulante (ou alimentaire) et poussé dans un réservoir où il a la pression constante N et où il s'échauffe de i à T.

2°. Que ce gaz ainsi dilaté va agir dans un cylindre moteur, d'abord en pleine pression, puis par expansion, pour repasser ensuite dans

un *rafraîchissoir*, où il se trouve à la pression constante n^{at}, et où il est ramené à la température i.

Ainsi conçue et devenue réalisable, la machine à gaz est analogue en tous points à la machine à vapeur, et n'en diffère qu'en ce que le corps sur lequel agit le calorique, au lieu de changer d'état, reste sous la même forme physique.

Dans les limites de pression et de température où la machine est appelée à fonctionner, nous pouvons sans erreur théorique sensible, admettre : 1°. que le gaz quelconque employé se comporte selon les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; 2°. que sa capacité calorifique est constante. Pourvu que, comme physiciens, nous nous rappelions que ceci n'est qu'une approximation et non l'expression absolue de la vérité. Les équations de la théorie générique prennent dans ces conditions la forme la plus simple et la plus élégante.

Occupons-nous d'abord du travail négatif consommé par la pompe alimentaire du moteur : travail ici beaucoup plus considérable que dans la machine à vapeur.

Cette pompe, disons-nous, prend le gaz à n^{at} et i_0 dans le rafraîchissoir pour l'amener à N^{at} et le pousser dans la chaudière. Admettons que les orifices, conduites, etc., soient assez spacieux pour que la pression pendant l'aspiration reste sensiblement n dans le cylindre ; le piston est, pendant cette période, poussé en avant sous cette pression et fournit un travail positif de 10333 V n^{k}, si V est le volume d'une cylindrée. Le piston reculant ensuite, le gaz est refoulé, et avant de pénétrer dans le générateur, il faut qu'il atteigne la pression N^{at} : comme nous faisons abstraction de l'action des parois, comme par suite toute la chaleur produite par la compression reste dans le gaz, celui-ci obéit à la loi :

$$n' = n\left(\frac{V}{v}\right)\frac{c_1}{c_0} = n\left(\frac{V}{v}\right)^{\gamma} \qquad (1)$$

γ étant le rapport des capacités à volume constant et à pression constante, v, le volume occupé à chaque instant par le gaz, et n' la pression produite.

Le travail négatif dû à la compression a donc pour expression :

$$-f = 10333\, V^{\gamma} \int_{V_1}^{V} \frac{dv}{v^{\gamma}} = \frac{10333}{1-\gamma}\, V^{\gamma} \left(V_1^{\,1-\gamma} \; V^{\,1-\gamma} \right)$$

V_1 étant le volume du gaz parvenu à la pression N_1

Le volume V_1, étant ensuite poussé dans le générateur sous la pression N_1, il se dépense encore un travail négatif dont l'expression est $10333\, V_1\, N$. Faisant la somme de ces diverses quantités de travail positif et négatif, et réduisant nous trouvons simplement :

$$-f = \frac{\gamma\, n\, 10333\, V}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{V}{V_1} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right)$$

Puisque d'après l'équation (1), la pression ne dépend que du volume et non de la température initiale, il est clair qu'en désignant par W le volume du cylindre moteur et par w le volume engendré par la course du piston sous la pression N, on aura d'abord : $\frac{W}{w} = \frac{V}{V_1}$ et par suite identiquement et toute réduction faite :

$$F = \frac{\gamma\, n\, 10333\, W}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{W}{w} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right)$$

pour le travail positif fourni par le cylindre moteur.

Faisant la somme de F et de f et posant $D = \frac{V}{v} = \frac{W}{w}$ il vient :

$$\Phi = \frac{\gamma\, n\, 10333\, (W - V)}{\gamma - 1} \left(D^{\gamma - 1} - 1 \right)$$

Désignons par t la température du gaz à la fin de la détente dans le cylindre moteur. On a évidemment :

$$W = V \left(\frac{1 + at}{1 + ai} \right)$$

D'où il résulte d'abord :

$$\Phi = \frac{a\gamma\, n\, 10333\, V\, (t - i)}{(\gamma - 1)\,(1 + ai)} \left(D^{\gamma - 1} - 1 \right)$$

Soit T la température à laquelle le gaz est porté dans le générateur, on a d'après l'équation (page 222) :

$$t = (A + T)\, \frac{1}{D^{\gamma - 1}} - A$$

d'où il résulte, en faisant toutes les réductions :

$$\Phi = \frac{\gamma n\, 10333\, V}{(\gamma-1)(A+i)}\left((A+T)-(A+i)\,D^{\gamma-1}\right)\left(1-\frac{1}{D^{\gamma-1}}\right)$$

En différentiant cette équation par rapport à D, et posant $d\Phi = o$, on trouve qu'elle est susceptible d'un maximum, c'est-à-dire qu'il y a une détente qui, toutes choses égales, donne la plus grande force possible. Cette détente est :

$$D^{\gamma-1}\sqrt{\frac{A+T}{A+i}}$$

Introduisant cette valeur dans l'équation ci-dessus, elle devient :

$$\Phi = \frac{\gamma n V\, 10333}{(\gamma-1)}\left(\sqrt{\frac{A+T}{A+i}}-1\right)^2$$

équation qui est d'un usage des plus faciles.

Telle est l'expression du travail disponible fourni par un gaz dont la pression est n, et la température i, dans le rafraîchissoir, et dont la température est T dans le générateur.

Quelle est la chaleur fournie au gaz pour obtenir ce travail ?

Soient Π le poids du volume de gaz V, C_o la capacité calorifique à pression constante, et t' la température après la compression de V à v dans le petit cylindre. On a :

$$Q = \Pi\, C_o\, (T - t')$$

Mais : $$t' = (A+i)\,D^{\gamma-1} - A$$

d'où : $$Q = \Pi\, C_o\left((A+T) - (A+i)\,D^{\gamma-1}\right)$$

Désignant par Δ la densité du gaz à 0° et à 1^{at}, on a évidemment :

$$\Pi = V\,\frac{n\,\Delta}{1+ai}$$

d'où il résulte en remplaçant aussi $D^{\gamma-1}$ par sa valeur :

$$Q = \frac{V\,\Delta\, n\, C_o}{a}\sqrt{\frac{A+T}{A+i}}\left(\sqrt{\frac{A+T}{A+i}}-1\right)$$

Divisant le travail Φ par la dépense de chaleur Q et posant $\frac{\Phi}{Q} = \Sigma'$, il vient :

$$\Sigma' = \frac{a\gamma 10333}{(\gamma-1)\Delta C_o}\sqrt{\frac{A+i}{A+T}}\left(\sqrt{\frac{A+T}{A+i}}-1\right) = \frac{a\gamma 10333}{(\gamma-1)\Delta C}\Big)1-\sqrt{\frac{A+i}{A+T}}\Big)$$

Remarquonsque $\gamma = \frac{C_o}{C_1}$ et que $C_o = C_1 + \left(\frac{a\,10333}{\Sigma\Delta}\right)$

d'où :

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{C^1\ \Delta\Sigma + a\,10333}{10333\,a}$$

et par conséquent enfin très simptement :

$$\Sigma' = \Sigma\left(1-\sqrt{\frac{A+i}{A+T}}\right) = 425\ \Big)1-\sqrt{\frac{272,85+i}{272,85+T}}\Big)$$

Équation qui nous apprend encore que le rendement théorique ne dépend nullement de la nature du gaz ou de sa pression, mais seulement des deux températures i et T.

Pour comparer les deux moteurs à gaz à la machine à vapeur surchauffée, posons dans les équations de rendement trouvées pour ces deux moteurs $i = 5°$, $t = 240$, soit $T_1 = 278$ et $T_o = 513°$.

La première nous donne :

$$q\,\Sigma' = q\,425\left(1 + \frac{278-\sqrt{513.278}}{513-\sqrt{513.278}}\right) = 1169$$

La seconde nous donne :

$$q_o\,\Sigma' = q_o\,425\left(1-\sqrt{\frac{278}{513}}\right) = 1129$$

Si nos deux moteurs, travaillant à $T_o = 513$ et $T_1 = 278$, avaient été placés dans les conditions du maximum de rendement, ils auraient donné tous deux :

$$F = q_o\ 425\ \frac{235}{513} = 194,79$$

Le rendement spécifique du premier serait par suite :

$$\rho_o = \left(\frac{116}{195}\right) = 0,59 \text{ soit } 59 \text{ p. } \%$$

Celui du second serait :

$$\rho_o = \frac{112}{195}0,57 \text{ soit } 57 \text{ p. } \%$$

On voit que ces deux machines sont fort loin de rendre cent pour

cent, comme quelques ingénieurs l'avaient annoncé à l'époque où l'on a commencé à s'occuper des moteurs à gaz en partant des principes de la thermo-dynamique.

Pour arriver à ce résultat, il est vrai qu'on s'était fondé sur l'emploi d'un appareil des plus ingénieux qui entrait dans l'organisme d'un des moteurs de ce genre : je veux parler des tamis respirateurs d'Erikson.

Dans les moteurs de la seconde espèce, le gaz entre dans le rafraichisseur à la température t, et en sort à la température $i<t$: les tamis respirateurs devaient s'emparer de cette chaleur due à la chute $(t-i)$ et la rendre ensuite intégralement au gaz avant sa rentrée au générateur. Il est facile de voir qu'il y a ici une erreur théorique.

Une remarque importante, en effet, se présente. Par la compression le gaz prend dans la pompe alimentaire une température :

$$t' = (273+i)\,D^{\gamma-1} - 273$$

Dans le cylindre moteur le gaz se refroidit par la détente de T à t ou :

$$t = (273+T)D^{-(\gamma-1)} - 273$$

Or, en posant :

$$D^{\gamma-1} = \sqrt{(273+T):(273+i)}$$

il vient $t'=t$, c'est-à-dire que dans un moteur dont la détente est réglée de manière à donner le maximum d'effet, la température que produit la compression dans le cylindre alimentaire est précisément celle que prend le gaz par la détente dans le cylindre moteur.

On ne peut donc point se servir de la chaleur du gaz, sortant du cylindre moteur pour échauffer celui qui entre au générateur.

Je suis loin de dire que dans l'industrie on ne puisse pas utiliser la température $t>i$: mais ce qui est sûr, c'est que, comme puissance dynamique, elle est perdue dans notre moteur.

Les respirateurs ou tamis métalliques, employés dans les machines à gaz pour s'emparer du calorique restant dans le gaz après le travail

et pour le lui restituer ensuite avant le travail, ces respirateurs, dis-je, sont au point de vue de la physique expérimentale une des inventions les plus remarquables qu'on puisse citer. Mais leur *utilité dynamique* est absolument nulle, en ce sens que là où leur emploi conduit à une économie de chaleur, il constate tout simplement l'existence d'un défaut grave dans la manière dont on a réglé la détente de la machine, défaut par suite duquel celle-ci ne peut plus rendre le maximum d'effet assigné par la théorie générique. En un mot, l'emploi des respirateurs qu'on a tant admirés (et avec raison sous un rapport) constate, lorsqu'il est réellement utile, un vice dans la machine, et ne peut, à aucun titre, être regardé comme un moyen d'élever le rendement possible du moteur.

Quoiqu'il en soit, au point de vue de la théorie générique, la machine à gaz rend encore beaucoup plus que la machine à vapeur même très bien conditionnée, puisque, pour notre machine à vapeur surchauffée travaillant aussi entre 240° et 5°, nous n'avions que 34 p. % de rendement spécifique. Et cependant si l'on descend sur le terrain de la pratique, et si l'on examine sérieusement ce qui a été fait jusqu'ici en fait de machine à gaz, c'est précisément au résultat contraire qu'on arrive, et la machine à vapeur, telle qu'elle peut s'exécuter aujourd'hui, reprend une supériorité incontestable.

Les raisons de ce résultat sont faciles à trouver, si de la théorie générique nous passons à la théorie pratique.

1°. Dans la machine à vapeur nous disposons de différences de pressions de 5, 6, 7 atmosphères entre le générateur et le condenseur.

Dans la machine à gaz, la différence est :

$$(n_1 - n_o) = n_o \left(\frac{T - t}{273 + t} \right) = n_o \left(\frac{T - (273 + i)\, D^{\gamma - 1}}{273 + (273 + i) D^{\gamma - 1}} \right)$$

ou en remplaçant $D^{\gamma - 1}$ par sa valeur $\sqrt{\frac{273 + T}{273 + i}}$:

$$n_1 - n_o = n_o \left(\frac{T - \sqrt{(273 + T)\,(273 + i)} + 273}{\sqrt{(273 + T)\,(273 + i)}} \right)$$

Or, si à la place de T et de i nous écrivons les valeurs 240° et 5°, il vient :

$$(n_1 - n_0) = n_0\, 0{,}36$$

c'est-à-dire que la pression au générateur surpasse à peine de quatre dixièmes celle du rafraichisseur.

Dans la machine à vapeur, l'effet des divers déchets de pression dus aux frottements de la vapeur, aux étranglements, aux espaces nuisibles, etc., cet effet, dis-je, est relativement insignifiant. Dans la machine à gaz, cette source de perte est au contraire relativement énorme, et il n'est pas difficile de s'assurer qu'à elle seule déjà elle fait tomber le rendement de plus d'un quart.

2°. En raison même de la grande différence disponible des pressions dans la machine à vapeur, le *volume* des organes actifs de ce moteur est relativement petit. C'est encore le contraire qui a lieu quant à la machine à gaz. Faisons une comparaison pratique très simple, pour faire ressortir ce fait.

Notre machine à vapeur, donnant 16000^{m} de travail extérieur, a un cylindre dont le volume est $1{,}8.\ (0^{\text{m}},3)^2.3{,}1416 = 0^{\text{m.3}},509$.

Quel devra être le volume du cylindre moteur d'une machine à *air chaud* où nous aurions aussi 4$^{\text{at.}}$,5 au générateur, où nous aurions $t^{\circ} = 240^{\circ}$ et $t_1 = 5^{\circ}$?

Il vient :

$$\Phi = 16000 = \frac{\gamma n V\, 10333}{\gamma - 1}\left(\sqrt{\frac{273+240}{273+5}} - 1\right)^2$$

et puisqu'il s'agit d'une machine à air, on a $\gamma = 1{,}41$; d'où :

$$V_0 n_0 = 3{,}50498$$

V_0 étant le volume de la pompe alimentaire et n_0 la pression au condenseur (*rafraichisseur*).

Comme nous avons 4$^{\text{at.}}$,5 au générateur, il vient :

$$4{,}5 = n_0\left(\frac{273+240}{273+t}\right)$$

et comme t a pour valeur :

$$t = (273+5)\sqrt{\frac{273+240}{273+5}} - 273 = 99^{\circ}$$

il vient :

$$n_o = \frac{4,5.372}{513} = 3^{at},2632$$

D'où :

$$V_o = \frac{3,50498}{3,2632} = 1^{m.3},074$$

Ce qui nous apprend que la pompe alimentaire déjà aurait près du double en volume du cylindre moteur de notre pompe à vapeur. Quant au cylindre moteur, il aurait :

$$W = V_o\left(\frac{273+t}{273+i}\right) = 1,074\left(\frac{273+99}{273+5}\right) = 1^{m.3},437$$

ce qui nous donne pour volume total :

$$1,074 + 1,437 = 2^{m.3},511$$

au lieu de $0^{m},509$!

Il me semble que les deux raisons que je viens de signaler indiquent aussi clairement que possible, pourquoi un moteur théoriquement si supérieur à la machine à vapeur lui a été jusqu'ici inférieur dans la réalité de l'expérience.

A peine ai-je besoin d'ajouter que ma critique ne porte pas sur l'avenir. Si les progrès de l'art de la construction nous permettaient de pousser la pression du gaz à $n_o = 20^{at}$ (par exemple) au condenseur et par suite à :

$$n_1 = 20\ \frac{513}{372} = 27^{at},5$$

dans la chaudière, nous réduirions à la fois et le volume de la machine et toutes les autres causes accessoires de déchet d'effet, de telle sorte que le rendement pratique du moteur se relèverait peut-être très notablement au-dessus de celui de la meilleure machine à vapeur.

§ VII.

Parallèle entre l'ancienne théorie de Carnot et la théorie thermo-dynamique.

Si j'ai su présenter les faits avec clarté, chacun aura été à même de saisir les immenses secours qu'offre aujourd'hui la théorie méca-

nique de la chaleur non seulement dans l'étude de tel ou tel moteur thermique, mais encore pour la construction rationnelle de ce moteur. Je terminerai ce livre quatrième par une comparaison entre la théorie moderne et celle à laquelle conduisent les principes admis en physique à l'époque où S. Carnot a écrit son remarquable ouvrage sur les machines à feu (1824).

D'après ces principes, la quantité de chaleur présente dans un corps ne pouvait varier qu'autant que ce corps recevait ou perdait de la chaleur extérieurement. Ainsi cette quantité restait invariable dans un gaz dont la température baisse ou s'élève par la détente ou par la compression, et la variation de température ne pouvait être due qu'à un changement de capacité calorifique; ainsi encore toute la chaleur que prend un liquide qui bout à pression constante était présente, mais latente dans la vapeur.

D'après ces principes, il est visible que la chaleur qui, en agissant sur un corps, nous donne du travail mécanique dans un moteur thermique, devait se retrouver toute entière, quand le corps d'abord dilaté par elle revenait par le refroidissement à son volume initial. Ainsi la chaleur qui, dans nos machines à vapeur, réduit en gaz le liquide de la chaudière, devait se retrouver intégralement au condenseur.

La proposition I de la théorie mécanique donne le démenti le plus formel à ces principes et à leurs conséquences. C'est ce qu'il est inutile de répéter ici, car c'est ce qui a été montré sous toutes les faces possibles dans tout ce volume.

Il semble d'après cela qu'entre la théorie des moteurs thermiques fondée sur les anciens principes de physique, et celle qui repose sur les faits positifs aujourd'hui acquis, il ne puisse y avoir aucun point de communauté. Il va nous être facile cependant de nous assurer qu'une analogie existe, et que la proposition II (Livre deuxième) qui a besoin d'une démonstration spéciale, constituait la première et unique proposition de l'ancienne théorie, quoique, à la vérité, avec une modification profonde.

Pour qu'un moteur thermique puisse fonctionner d'une manière continue, il faut que nous ajoutions et que nous soustrayions alternativement du calorique au corps qui nous sert d'intermédiaire. Il faut donc que nous disposions d'une différence de température, d'une source de chaleur et d'une source de froid.

Notre proposition II dit précisément que quand la chaleur est utilisée le mieux possible, l'effet dynamique produit, identique alors avec tous les corps possibles, est directement proportionnel à la différence des températures de la source de chaleur et de celle de froid, et inversement proportionnelle à la température absolue de la source de chaleur.

Dans la théorie fondée par Carnot et développée par lui en langage ordinaire avec une clarté et un bon sens qu'on ne saurait trop admirer, la différence de température constituait non seulement la condition indispensable de la marche du moteur, mais encore représentait à elle seule la puissance disponible du calorique absolument comme la hauteur d'une chute d'eau représente l'un des facteurs de la puissance disponible de cette chute. Carnot, qui a très bien indiqué les conditions du maximum de rendement, a parfaitement reconnu qu'avec les anciens principes de physique on arrive au mouvement perpétuel, à l'absurde, si l'on admet qu'un corps peut donner plus de travail qu'un autre, une fois les conditions du maximum de rendement remplies. Il a très bien montré aussi que le rendement maximum devait dépendre de la température de la source de chaleur même ; et Clapeyron a ensuite montré qu'effectivement il existe entre cette température et l'effet produit, une dépendance mathématique nécessaire. Mais comme l'existence d'un zéro absolu, non seulement alors était inconnue, mais constituait une impossibilité, Clapeyron a seulement prouvé que le rapport $\frac{T_0 - T_1}{T_0}$ constitue une fonction spéciale de température, à laquelle il a donné le nom de fonction de Carnot. C'est M. Clausius qui dès le début de ses travaux a montré le vrai sens de la fonction de Carnot.

Ainsi donc : dans les deux théories, une différence de température est la cause efficiente de la marche d'un moteur thermique; dans les deux théories, l'effet total produit est proportionnel à la différence disponible; dans les deux théories, cet effet diminue à mesure que la température de la source de chaleur s'élève, la différence entre elle et la source de froid restant la même. Voilà les analogies.

Mais dans l'ancienne théorie, toute la chaleur tombée de la hauteur $T_o - T_1$ se retrouvait sur la source de froid; dans la théorie moderne et d'ailleurs dans la réalité des faits, une partie seulement de cette chaleur se retrouve, une autre, proportionnelle à l'effet dynamique, disparaît; dans l'ancienne théorie, l'effet total est une fonction inverse, mais indéterminée d'ailleurs, de la température de la source de chaleur; dans la théorie moderne, cette fonction est connue et n'est autre chose que le quotient même de la différence des températures par la température absolue maxima.

Voilà des différences très considérables. Elles suffisent pour constituer deux époques dans tout l'ensemble de nos sciences physiques. Il en existe cependant une autre tout aussi radicale et sur laquelle je crois devoir insister ici.

Dans la théorie de Carnot, c'est la chute d'une quantité donnée de chaleur, d'une hauteur $(T_o - T_1)$ qui constitue nécessairement et exclusivement la puissance disponible, absolument comme dans une chute d'eau, c'est le poids qui tombe par unité de temps, et la hauteur de la chute qui donne la puissance disponible.

Dans cette manière de voir, il est de toute impossibilité qu'avec une chute donnée, et sans nulle dépense définitive de travail, la quantité de chaleur tombée de T_o à T_1 puisse être relevée toute entière à $T > T_o$. Or il va m'être facile de démontrer : « qu'étant « donnée une quantité Q_o de chaleur qui tombe de T_o à T_1, ou d'une « hauteur $(T_o - T_1)$, il est toujours possible, *sans dépense définitive* « *de travail externe*, de relever intégralement Q_o à une hauteur « $T > T_o$. Ou réciproquement qu'étant donnée une quantité de cha-

« leur Q_o et une ascension $(T_o - T_1)$, il est toujours possible de faire « tomber intégralement Q_o plus bas que $T < T_1$ »

Concevons deux cylindres A et B (*fig.* 14) égaux en section, fermés par le bas, mis en communication par le tube tt', dans lesquels se meuvent sans frottement deux pistons dont les tiges sont commandées par une roue dentée v. Dans la partie fermée, comprise sous les deux pistons, se trouve un poids M d'un gaz quelconque, d'air atmosphérique par exemple, à pression P_o et à une température initiale t_1 (pour plus de simplicité, je poserai : $t_1 = 0°$).

Par suite de la disposition qui vient d'être décrite, il est bien clair :

1°. Que quelle que soit la pression P_o, les pistons resteront en repos, puisque cette pression est la même des deux côtés, et que les pistons se font réciproquement équilibre par la roue v.

2°. Que lorsque nous tournerons la roue v dans un sens ou dans l'autre, l'un des pistons remontera, et l'autre descendra avec la même vitesse.

3°. Que puisque nous supposons nuls tous les frottements, nous pourrons transvaser à volonté le gaz de A en B, et de B en A par le mouvement de la roue, *sans nulle dépense de travail :* pourvu que nous fassions marcher les pistons assez lentement pour pouvoir négliger le très petit excès de pression qu'il faudra d'un côté pour pousser le gaz dans le cylindre opposé.

Admettons en outre que les parois de nos cylindres soient *imperméables* au calorique, ou, ce qui est absolument la même chose, qu'elles se trouvent toujours à la température moyenne actuelle du gaz qui y est contenu, de telle sorte que le gaz n'éprouve ni perte ni bénéfice de chaleur par elles.

Maintenant, le piston de A étant au haut de sa course, et le piston de B étant au bas, portons le tube tt', et rien que ce tube, à une température constante t_o, et faisons descendre très lentement le piston A de sorte que l'air en passant par tt' prenne toujours la température t_o.

Quelles vont être les conséquences de cette méthode d'échauffement par parties infinitésimales ?

Remarquons que le volume V compris entre les deux pistons est invariable, et que chaque portion de gaz, une fois échauffée, est séparée de la source, et ne reçoit ou ne perd plus de chaleur du dehors. La pression du gaz, d'abord P_o, va donc s'élever peu à peu, à mesure que le gaz passera en *tt'* et s'échauffera.

Les portions d'air à t_o qui entrent en B sont ainsi soumises à une pression croissante, par suite de l'échauffement des portions suivantes : ces portions *s'échauffent* donc *au-dessus* de t_o. C'est visiblement pour les premières portions que l'accroissement de pression et, par suite, l'échauffement seront les plus considérables : pour la dernière portion, ils seront nuls, et cette portion restera à t_o. De même l'air de A se trouvant comprimé de plus en plus, s'échauffera aussi au-dessus de 0°.

Si nous supposons que l'air, au lieu de s'équilibrer en température en B, reste séparé par couches, nous aurons donc, lorsque tout aura passé en B, et à partir du fond de B, une suite de couches dont la température ira en s'élevant : la couche en contact avec le piston, qui est la première entrée, aura la température maxima, puisque c'est pour elle que le changement de pression a été le plus considérable. La couche inférieure, au contraire, sera à la température minima, puisque le changement de pression a été nul pour elle, à partir de son entrée en B. Mais cette température minima est t_o : la température moyenne totale est donc plus grande que t_o.

En la désignant par T_m, nous avons en tous cas :

$$T_m > t_o$$

Donc avec une source à t_o, nous avons, sans nulle dépense de travail, échauffé un autre corps à $T_m > t_o$.

Maintenant que B est plein de gaz à T_m, enlevons la source de chaleur qui entourait *tt'*, et remplaçons-la par une *source de froid :* par de l'eau et de la glace, par exemple; autrement dit, tenons *tt'* à 0°, et faisons lentement descendre le piston de B, et remonter celui de A.

A mesure que le gaz passe par *tt'*, il tombe maintenant à 0°, et à

mesure aussi, la pression qui, dans l'expérience précédente s'était élevée de P_0 à P, va baisser de plus en plus jusqu'à ce que tout le gaz ait été ramené de B en A.

Les portions de gaz, refroidies à 0° en entrant en A, sont ainsi soumises à une pression qui va en diminuant : *ces portions se refroidissent donc au-dessous de* 0°. C'est évidemment pour la première portion entrée que la diminution sera la plus considérable ; c'est aussi pour elle que le refroidissement le sera le plus : il sera nul pour la dernière, puisque pour elle le changement de pression sera nul. Mais ce qui est évident aussi, c'est que quand tout le gaz sera rentré en A, sa température sera nécessairement inférieure à 0°, puisque c'est là la température maxima, et qu'à partir du fond du cylindre, si les couches ne se mêlaient pas, nous trouverions du gaz de plus en plus froid jusqu'au piston.

Avec une source de froid à t_0, nous avons donc amené, sans dépense aucune de travail, un autre corps à une température

$$T_m < t_0$$

Et maintenant, nous trouvons-nous en face d'un paradoxe réel, ou d'une absurdité?

Aurions-nous créé ou détruit de la chaleur avec rien?

En aucune façon, et rien de plus simple que l'explication des phénomènes, en apparence si singuliers, que nous venons de produire.

Lorsque nous chauffons un gaz sans lui permettre de changer de volume, l'accroissement de chaleur interne est égal comme nous savons, au triple produit de son poids par sa capacité à *volume constant* et par son accroissement de température.

Pour l'air par exemple, nous avons :

$$q = C_v M (t_0 - t_1) = 0{,}1687 \text{ M } (t_0 - 0°) = 0{,}1687 \text{ M } t_0$$

t_0 étant notre température finale.

Mais dans notre expérience, chaque partie de l'air est chauffée isolément dans un *tube ouvert par les deux bouts* : elle peut donc se *dilater*, et comme elle est *infiniment petite*, ou du moins très petite par rapport au volume total invariable V, sa dilatation ne

modifie que d'un infiniment petit la pression à laquelle elle était soumise en entrant en tt'. L'échauffement de chaque portion isolée a donc lieu à *pression constante*, et non pas du tout à *volume constant*. Pour avoir la valeur de la quantité de chaleur cédée par la source à t_o, il faut dès lors multiplier le poids de chaque portion par la capacité à *pression constante*, et puis par l'accroissement de température ; et, comme cette capacité est pour l'air 0,2377, il est évident que la somme de tous ces produits partiels sera plus grande que ne l'est le produit 0,1687 M t_o, et si nous représentons cette somme par S, nous aurons, par conséquent :

$$S > 0{,}1687\ M\, t_o \text{ et } S = 0{,}1687\ M\, T_m\, ;$$

d'où :

$$T_m > t_o.$$

Ce n'est donc pas du tout en créant de la chaleur que nous portons l'air de B au-dessus de t_o : c'est tout simplement en prenant à la source plus de chaleur qu'elle n'eût pu en fournir si nous avions chauffé l'air tout à la fois. *Nous ne créons rien du tout*, nous ne faisons que reproduire ce qui avait été consommé par le travail *interne à l'appareil*, et ce phénomène évidemment ne nous coûte rien.

La démonstration précédente s'applique rigoureusement, et point par point, au cas où nous faisons passer l'air chaud de B en A par le tube tt' tenu à 0°. Nous arrivons encore aisément à voir que nous ne détruisons pas du tout de chaleur, mais que nous ne faisons que transporter de la chaleur de l'air sur notre source de froid.

Il n'y a ici ni anomalie ni paradoxe, et tout est conforme aux données élémentaires de la théorie mécanique de la chaleur, et aux lois ordinaires de l'équilibre.

Traduisons sous forme mathématique exacte notre explication si simple.

Soit dm le poids de chaque portion élémentaire de gaz qui, en traversant le tube tt', gagne ou perd $(t_o - t)$, t_o étant la température constante du tube tt', et t celle du cylindre dont le piston descend. On a :

$$d\,q = C_1\,(t_o - t)\,dm$$

C_1 étant la capacité à pression constante.

Soient P la pression initiale du gaz, p sa pression lorsqu'une quantité m de gaz a passé d'un réservoir dans l'autre, T_m la température moyenne du poids total M, c'est-à-dire celle qu'aurait le gaz, si le poids m échauffé se trouvait mêlé avec la partie $(M-m)$ non échauffée par contact.

Nous avons ici :

$$p = P\,(1 + \alpha\,T_m)\ \text{d'où}\ T_m = \left(\frac{p}{P} - 1\right)\frac{1}{\alpha}$$

α étant le coefficient de dilatation, et

$$t = (273 + 0^o)\left(\frac{p}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 273 = 273\left(\frac{p}{P}\right)^{\lambda} - 273$$

en faisant $\frac{\gamma - 1}{\gamma} = \lambda$.

Il en résulte :

$$dq = C_1\left(t_o + 273 - 273\left(\frac{p}{P}\right)^{\lambda}\right)dm$$

D'un autre côté, puisque l'accroissement positif ou négatif de température du gaz ne peut être dû qu'à la source de chaleur ou de froid, nous avons aussi :

$$dq = M\,C_o\,d\,T_m$$

et par suite :

$$C_1\left(t_o + 273 - 273\left(\frac{p}{P}\right)^{\lambda}\right)dm = C_o\,M\,d\,T_m$$

En divisant par A et nous rappelant que $\frac{1}{A} = \alpha = 0{,}003665$; remplaçant $\left(\frac{p}{P}\right)$ par sa valeur $(1 + \alpha T_m)$, il vient enfin :

$$273 C_1\left((1 + \alpha\,t_o) - (1 + \alpha T_m)^{\lambda}\right)dm = C M\,dT_m;$$

d'où :

$$m = \frac{C_o M}{C_1}\,0{,}003665\int\frac{dT_m}{(1 + \alpha\,t_o) - (1 + \alpha T_m)^{\lambda}}$$

Lorsque tout le gaz aura passé d'un cylindre dans l'autre, on aura $m = M$, et par conséquent :

$$\frac{C_1}{C_o} = 273.1,42 = \int_o^{T_m} \frac{dT_m}{(1+0,003665\,t_o)-(1+0,003665\,T_m)^{\lambda}}$$

Cette intégrale résolue par rapport à T_m nous donnerait donc la température finale du gaz en fonction de t_o, et du rapport des deux capacités $\frac{C_1}{C_o}$ ou 1,42 (Dulong).

Il est plus commode et tout aussi approximatif, pour atteindre le même but, d'opérer par différences finies, en calculant la température due, par exemple, à chaque vingtième de gaz qui passe d'un réservoir à l'autre, la température du tube tt' étant donnée. Rien de plus facile, en effet, qu'un tel calcul. En conservant toutes nos notations précédentes et remplaçant l'élément dm par (ΔM), qui désigne alors les poids égaux finis mais petits par rapport à M que nous faisons passer successivement par tt' de A en B ou de B en A, on a pour la chaleur ΔQ_1 que prend à tt' la première portion (ΔM_1).

$$(\Delta Q_1) = C_1\,(t_o - 0^o)\,(\Delta M)_1$$

La température *moyenne* du poids total M est, par suite :

$$T_{m1} = \frac{C_1}{C_o} \cdot \frac{(\Delta M)_1}{M}\,t_o$$

La pression devient :

$$p = P\,(1+\alpha T_m)$$

et par conséquent la température en A monte de 0° à :

$$t_1 = 273\left(\frac{p}{P}\right)^{\lambda} - 273$$

La chaleur reçue par la seconde portion est donc :

$$\Delta_2\,Q = C_1\,(t_o - t_1)\,\Delta_2\,M$$

La température moyenne devient :

$$(\Delta_1\,Q + \Delta_2\,Q) : M\,C_o = C_1\,\Delta M\,(t_o + t_o - t_1) : M\,C_o = T_{m2}$$

En continuant ainsi jusqu'à ce qu'on ait :

$$\Delta_1\,M + \Delta_2\,M + \Delta_3\,M \ldots\ldots = M$$

on trouve la température finale T d'autant plus exactement qu'on a pris ΔM plus petit par rapport à M.

J'ai trouvé ainsi que de l'air à 0° passant du cylindre A dans le cylindre B, à travers le tube *tt'* tenu à 273°, aurait une température finale de 335°, et une pression de 2,2278 fois la pression initiale, lorsque le piston A serait arrivé au terme de sa course ; et que ce même air tomberait à — 45°,72, si on le faisait ensuite passer de B en A, le tube *tt'* étant tenu à 0°.

A l'aide de l'appareil précédent, nous pouvons, comme il vient d'être dit, porter continuellement de nouvelles portions d'air de 0° à 335°. Ou abaisser continuellement de nouvelles portions d'air de 335° à — 45°,7.

Ainsi donc, sans travail externe, avec une source de chaleur à T_o et une différence disponible ($T_o - T_1$), nous pouvons porter de T_1 à $T > T_o$ un corps primitivement à T_1. Et, sans travail externe, avec une source de froid à T_1 avec une différence disponible ($T_o - T_1$), nous pouvons refroidir à $T < T_1$ le corps primitivement à T_o.

Cette proposition, évidemment, réfute complétement toute comparaison même éloignée d'une chute de calorique avec une chute d'eau. Le fait en vertu duquel une quantité de chaleur Q prise à la source à T_o se retrouve toute entière à une hauteur $T > T_o$ constitue un simple ACTE et non une dépense quelconque d'activité.

Mais c'est là tout ce que cette proposition établit et cela suffit. Elle n'a à aucun titre pour corollaire : 1°. ni que la chaleur puisse aller d'elle-même d'un corps sur un autre plus chaud ; et dans l'appareil précédemment décrit, elle va au contraire toujours de la source à T_o (tube *tt'*) sur l'air à $t < T_o$; 2°. ni qu'on puisse, sans travail, créer une différence de température là où il n'en existait pas ; car c'est exclusivement avec la différence existante ($T_o - T_1$) que nous obtenons la différence plus grande $T > T_o - T_1$; 3°. ni enfin qu'à l'aide d'un procédé quelconque, on puisse faire passer toute la chaleur qu'un corps représente entre T_o et T_1 sur un autre corps d'abord à T_1 et qu'on porterait ainsi à T_o. Les deux premiers corollaires sont

faux et absurdes, et n'ont absolument rien de commun avec ma proposition; le dernier, quoique d'une façon moins évidente, est faux aussi, comme il est aisé de s'en assurer.

En effet, si le tube tt', au lieu de constituer une source de chaleur à $T_0 = \text{const.}$, est un simple réservoir de chaleur dont la quantité est $M \int_{T_0}^{T_1} c dt$, il sera désormais impossible de porter à $T > T_0$, la *totalité* de l'air d'abord à T_1 nécessaire pour ramener maintenant tt' à T_1. Je le répète, ma proposition réfute complètement toute comparaison d'une chute de calorique avec une chute d'eau. La première n'est qu'un acte, la seconde est une dépense d'activité qui ne saurait se perdre dans la nature.

LIVRE CINQUIÈME.

SECONDE BRANCHE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Nous avons vu, à la fin du deuxième Livre, que la théorie mécanique de la chaleur peut se diviser aujourd'hui en deux branches distinctes. L'une s'occupe plus spécialement des phénomènes relatifs de chaleur et de travail mécanique externe aux corps sur lesquels agit la chaleur. L'autre, au contraire, s'occupe plus spécialement des phénomènes thermiques et dynamiques considérés dans les corps mêmes.

La première de ces branches, que nous venons d'étudier en détail, constitue une science des plus avancées et des plus complètes. La seconde est pour ainsi dire dans son enfance ; mais si elle est encore pauvre relativement à son aînée, elle est certainement riche d'avenir ; elle embrasse un ensemble de phénomènes peut-être plus étendu que la première ; elle s'adresse non seulement à la physique-mécanique, mais encore à la chimie, qui indubitablement un jour lui devra des progrès imprévus et des points de vue tout neufs dans l'interprétation des phénomènes.

Mon but, dans ce dernier livre, est de montrer non seulement ce que nous possédons déjà de données positives concernant l'état interne, statique ou dynamique des corps, mais surtout de signaler ce qui reste encore à faire pour compléter la science et en effacer les lacunes les plus regrettables.

La subdivision de la thermo-dynamique en deux branches repose sur l'inspection des équations fondamentales. En désignant par V_0 le volume de l'unité de poids d'un corps à la température T_0, par V_1 celui qui répond à la température T_1, par p la pression à laquelle

il est soumis, par A le travail interne qui s'exécute quand le corps passe de V_0 à V_1, on a :

$$Q = K(T_1 - T_0) + A\text{A} + A\int_{V_0}^{V_1} pdV$$

pour la valeur générale de la quantité de chaleur nécessaire pour porter le corps de T_0 à T_1. Comme la chaleur $A\text{A}$ que représente le travail A reparait *nécessairement*, si le corps revient à son état initial, on a pu réunir $K(T_1 - T_c)$ et $A\text{A}$ en un même terme U désigné sous le nom de *chaleur interne*[1], et l'on a alors :

$$dQ = dU + ApdV$$

C'est en définitive de cette équation que découlent toutes les propositions et les équations générales ou particulières les plus remarquables de la première branche, concernant les rapports qui existent entre Q, U, V, *p*, *pdv*, etc. Si nous supposons $\int pdV$ déterminé, ou du moins *déterminable*, et si nous laissons séparés les deux produits $K(T_1 - T_0)$ et $A\text{A}$, nous aurons visiblement un moyen de *pénétrer*, pour ainsi dire, dans l'intérieur des corps et d'étudier ce qui s'y passe *pendant* que la température change, et *après* qu'elle a changé.

C'est l'étude des deux termes K et A qui constitue la seconde branche de la thermo-dynamique. Un examen détaillé de ces termes va me permettre de subdiviser ce CINQUIÈME LIVRE de la manière la plus méthodique en chapitres spéciaux.

Le travail est, en effet, le produit d'un effort par un espace parcouru par les points où s'applique cet effort. Comme premier aperçu général, nous pouvons poser :

$$RdV = \text{A}$$

dV exprimant le changement de volume, c'est-à-dire en réalité le changement de position de toutes les parties mobiles de l'intérieur d'un corps, et R exprimant l'ensemble de tous les efforts partiels

1. Le nom de chaleur disponible conviendrait mieux ici, je le pense, puisque $A\text{A}$ n'existe pas réellement comme chaleur.

auxquels ces parties sont soumises. C'est en partant de là que nous sommes arrivés dès l'abord à l'équation générale (Loi Θ:T) :

$$(p_1 + R_1) = (p_o + R_o) \left(\frac{V_o - \Psi}{V_1 - \Psi}\right) \frac{T_1}{T_o}$$

dans laquelle p_o, R_o, T_o, p_1, R_1, T_1 sont les pressions externes et internes et les températures absolues qui répondent aux volumes V_o et V_1 et dans laquelle Ψ désigne le *volume atomique.*

Mais cette équation générale n'est elle-même l'expression de la réalité qu'à la condition que R constitue une somme homogène exclusivement fonction de V : dans le cas contraire, tout en restant rigoureuse, elle exprime la loi de variation d'un *corps idéal* dans lequel R est alors la somme moyenne de toutes les forces qui, à chaque instant tendent à éloigner ou à rapprocher les parties du corps réel qu'on étudie.

Les quatre termes caractéristiques Ψ, K, R et Λ nous conduisent donc aux subdivisions naturelles de ce livre.

Examinons les non seulement comme mathématiciens, mais encore et surtout comme physiciens et comme chimistes expérimentateurs.

CHAPITRE I.

JUSTIFICATION DE L'EMPLOI DU TERME Ψ, OU VOLUME ATOMIQUE DES CORPS.

Le terme même de *volume atomique*, le symbole Ψ que j'ai introduit dans nos équations, tranche implicitement à lui seul une question débattue depuis des siècles parmi les métaphysiciens et les philosophes, la question de la divisibilité ou de la non-divisibilité infinie des corps dans leur totalité.

Dans le volume que je consacre à l'examen des conséquences philosophiques de la théorie thermo-dynamique, j'indique les arguments qu'on a tour-à-tour fait valoir pour ou contre la divisibilité illimitée de la matière : qu'il me suffise, pour le moment, de dire que la seule méthode qui puisse conduire à la solution de la question, est précisément celle dont on a le moins fait usage. L'existence ou la non-existence d'un atome indivisible occupant un espace fini est une *question de fait* qui ne peut pas même être abordée en dehors du *domaine des faits*, en dehors de l'étude expérimentale des phénomènes. Et c'est pourtant toujours sur le terrain de nos conceptions idéales qu'on a transporté le débat ; au lieu de chercher *ce qui est* ou *ce qui n'est pas*, on a toujours voulu imposer à ce qui existe ou n'existe pas dans l'Espace, les lois mathématiques qui ne conviennent qu'à l'Espace considéré abstractivement.

Lorsqu'on reste dans l'ordre de raisonnement à la fois analytique et expérimental que nous n'avons pas quitté un seul instant dans le cours de cet ouvrage, la question dont nous nous occupons ici est certainement l'une des plus faciles à résoudre qui puisse se présenter.

Lorsqu'en physique on veut exprimer les variations de volume

d'un corps en fonction de la température, on se sert habituellement d'une équation de la forme :

$$V_1 = V_0 \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} \right)$$

dans laquelle V_0 et V_1 sont les volumes répondant à t_0 et à t_1, et dans laquelle α est ce qu'on a nommé le coefficient de dilatation du corps. Pour que cette équation pût être correcte et rationnelle, il faudrait que non-seulement p ou la pression externe, mais encore R ou la somme des attractions internes, restassent constantes, pendant que le corps s'échauffe ou se refroidit de t_0 à t_1 ; or, cette constance, possible quant à p, est absolument impossible quant à R, qui est une fonction du volume.

En d'autres termes, α ne peut être une constante, et ne peut être employé comme tel qu'entre des limites peu écartées de températures. Toutefois, à un point de vue expérimental, et quand il s'agit des corps solides, nous savons : 1°. que α ou la variation de volume due à un accroissement de 1° de température est une fonction de la température et diminue très lentement avec elle : 2°. que même jusqu'à 100° et pour les corps les plus dilatables, α est toujours une très faible fraction de l'unité. Que nous apprend dès ce moment l'équation :

$$V_1 = V_0 \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} \right)$$

dans laquelle nous considérons α comme une fonction de la température ?

Divisons par α ; posons $t_0 = 0°$ et $\frac{1}{\alpha} = \beta$; supposons que la température s'abaisse au-dessous de 0°, il vient :

$$V_1 = \frac{V_0}{\beta} (\beta - t_1) = B(\beta - t_1)$$

équation dans laquelle β croît très lentement avec $-t_1$.

Il est évident que si la température des corps pouvait baisser indéfiniment, il arriverait nécessairement un degré où l'on aurait :

$$\beta = t$$

et par conséquent :

$$V_1 = B(\beta - \beta) = 0$$

Lorsqu'on ne soupçonnait pas l'existence d'un zéro absolu, on était donc autorisé à croire que tout corps peut en volume diminuer jusqu'à 0, par suite d'un refroidissement suffisant.

Aujourd'hui cette déduction est réfutée de la manière la plus radicale : nous savons qu'il existe un zéro absolu, que ce zéro se trouve à environ 273° centigrades au-dessous du zéro de nos thermomètres. On a donc en réalité :

$$V_1 = B(\beta - 273)$$

pour limite inférieure du volume des corps, et pour peu que β soit plus grand que 273° cette limite ne peut être zéro.

Or, nous savons que pour les corps les plus dilatables connus jusqu'ici, la dilatation cubique s'élève à peine à 0,00015 (celle de la glace entre 0 et —27°). On a donc pour ces corps :

$$\beta = 1 : 0{,}00015 = 6666^\circ \text{ ; d'où :}$$

$$V_1 = V_0 \left(\frac{6666 - 273}{6666} \right) = 0{,}959\, V_0$$

pour le *volume minimum* de la glace, en admettant que β soit constant. Or, ce nombre ne peut que croître à partir des limites 0° et —27°, entre lesquelles il a été déterminé ; donc, au zéro absolu, la glace occupe au moins les 96 centièmes de son volume à 0°. Je montrerai ailleurs, et par un chemin bien différent, que ce volume s'élève à environ $0{,}975.V_0$. Ce que nous disons ici de la glace, s'applique *a fortiori* à tout autre corps moins dilatable. Ainsi, fort loin de pouvoir, par le froid, se réduire à zéro ou à un infiniment petit, tout corps peut être ramené à un volume minimum invariable, relativement très rapproché de son volume à notre zéro ordinaire.

Les corps sont donc formés de parties distinctes, *invariables* en volume, susceptibles de se rapprocher jusqu'au contact. Et ces parties ne sont nullement des *points infiniment petits*, des

points géométriques, des centres de forces, puisque leur somme constitue un volume fini relativement très grand.

Le terme Ψ, ou volume atomique, répond donc à un fait positif, et son emploi est tout à fait rationnel.

Nous voyons maintenant très clairement déjà pourquoi la compressibilité des corps diminue dans des proportions si grandes, quand ils passent à l'état liquide ou solide. Étant en effet toujours S, la totalité des efforts externes et internes exercée sur un corps pour diminuer son volume, on a (Loi Θ:T) :

$$s = S\left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right)$$

et il est clair que les variations de s par suite de celles de V deviendront d'autant plus grandes que V se rapproche plus du volume invariable Ψ.

CHAPITRE II.

§ I.

JUSTIFICATION DE L'EMPLOI DU TERME K, OU CAPACITÉ CALORIFIQUE ABSOLUE DES CORPS.

J'ai dit qu'en vertu du seul principe d'un rapport nécessaire de proportionnalité entre la cause et l'effet, la capacité calorifique absolue est, pour chaque corps, une constante spéciale, sous quelque état que ce corps se trouve, qu'il soit gazeux, liquide ou solide, qu'il soit à zéro absolu ou à mille et mille degrés de chaleur; qu'il soit soumis à une pression externe nulle, ou de mille et mille atmosphères.

Au premier abord, cette assertion peut sembler étrange aux physiciens habitués à prendre pour capacité calorifique les valeurs qu'on a jusqu'ici données sous ce nom dans nos tables, et habitués à regarder légitimement ces valeurs comme essentiellement variables. Si nous nous arrêtons à ces nombres tabulaires, nous voyons, en effet, la capacité de l'eau, qui à 0° sert de type et d'unité générale, grandir avec la température, pour tomber de 1 à 0,48 lorsque ce corps est en vapeur, et à 0,5 quand il est à l'état solide ; nous voyons la capacité du carbone varier de 0,147 à 0,261 selon qu'il est à l'état de diamant ou de noir animal ; celle du platine s'élever de 0,0335 à 0,9382, selon que les températures, entre lesquelles elle est prise, sont 0° et 100°, ou 0° et 1200°.

Pour dissiper cependant toute la singularité apparente de notre assertion, il me suffira de rappeler ce que sont les nombres tabulaires et ce qu'est la CAPACITÉ ABSOLUE ou la seule valeur qui puisse recevoir le nom de capacité calorifique.

Nous avons reconnu que la quantité Q de chaleur, nécessaire pour porter un corps quelconque de t_0 à t_1 et rendue lorsque, dans les mêmes conditions, ce corps revient de t_1 à t_0, a pour expression générale :

$$Q = M(K(t_1 - t_0) + Ap(V_1 - V_0) + A\lambda)$$

M étant le poids du corps, V_0 son volume spécifique à t_0, V_1 le volume spécifique à t_1, p la pression externe, λ le travail interne exécuté de t_0 à t_1. Or, la quantité Q est précisément celle qu'on mesure lorsque, par la méthode des mélanges ou toute autre, on compare les divers corps entre eux ou à l'un d'eux (l'eau à 0°) pris pour type calorifique. Et c'est la valeur :

$$\frac{Q}{M(t_1 - t_0)} = C_1$$

qu'on inscrit dans les tables.

Il est bien évident que ce nombre n'est de fait pas une capacité calorifique, puisque la partie $(Ap\,(V_1 - V_0) + A\lambda)$, donnée ou rendue, a été employée en travail ou est restituée en vertu d'un travail, et qu'elle n'existe pas dans le corps, et par conséquent ne sert en rien à modifier la température du corps. Il est évident aussi que C_1 ne peut être une constante, puisque p varie selon les circonstances externes, et λ selon les circonstances internes, selon les propriétés actuelles du corps, selon son état. Il est évident en un mot que :

$$K = \left(\frac{Q}{M} - Ap\,(V_1 - V_0) - A\lambda\right) : (t_1 - t_0)$$

est seul une capacité réelle, et peut seul être une constante.

En un mot, et pour me servir du langage ordinaire, les nombres tabulaires expriment la quantité de chaleur qu'il faut pour élever d'un degré centigrade l'unité de poids d'un corps, y compris celle qui est dans ce phénomène consommée en travail interne et externe. La capacité calorifique absolue au contraire est cette même quantité diminuée de celle qui est employée en travail.

Que la première de ces valeurs soit une variable et ne constitue point une capacité réelle, que la seconde au contraire puisse être constante et constitue une capacité calorifique dans le sens propre du terme, c'est, je le répète, ce qui doit paraître clair à chacun.

Mais, dira-t-on, si l'on rejette le raisonnement si simple par lequel j'ai établi la constance de K, de ce que la capacité absolue puisse seule être une constante, s'en suit-il qu'elle en soit une en effet?

Ici l'expérience vient répondre péremptoirement. Si K est cons-

tant comme je le dis, quels sont les corps pour lesquels la capacité vulgaire C_1 doit présenter le plus de stabilité? Ce sont visiblement ceux pour lesquels le travail interne Λ exécuté pendant l'échauffement est, sinon nul, du moins très petit et négligeable, et chez lesquels, p étant constant, le volume s'approche le plus de croître proportionnellement à la température ; ce sont les gaz les plus permanents, c'est-à-dire ceux qui sont les plus raréfiées et les plus éloignés de leur point de liquéfaction.

C'est ce que l'observation confirme de point en point. M. Regnault a montré que pour l'oxigène, l'azote et l'hydrogène, les valeurs de C_1 ne varient plus sensiblement avec la presssion et la température. Comme il en est de même de la valeur de α ou du coefficient de dilatation, il s'en suit que le produit $\frac{\alpha p}{\Delta\Sigma}\left(\frac{10333}{425}\right)$ est lui-même à-peu-près constant, et qu'on a par conséquent sensiblement :

$$K = C_1 - \frac{\alpha}{\Delta}\left(\frac{10333}{425}\right)$$

Je dis sensiblement ; il est visible en effet que par suite des petites variations que M. Regnault a observées pour l'oxigène, l'hydrogène et l'azote quant à la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, on ne peut pas considérer même dans ces trois gaz R comme absolument nul ni confondre par suite C_0 avec K. Pour d'autres gaz, pour l'acide carbonique, par exemple, il résulterait une erreur notable de la supposition $R = o$ et par suite de la confusion de C_0 avec K : M. Regnault a trouvé que pour ce gaz C_1 varie très notablement avec la température.

Mais la constance de K démontrée ainsi sous forme directe, va l'être expérimentalement aussi, sous une forme indirecte peut-être plus péremptoire encore.

§ II.

DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE K POUR LES DIVERS CORPS, SIMPLES OU COMPOSÉS.

Nous venons de reconnaître que la valeur de K ne peut jamais être établie directement par l'expérience, puisque même pour le cas

où le travail interne A peut être négligé, nous sommes obligés encore de calculer la valeur du travail externe, et de poser :

$$K = C_1 - \frac{\alpha p}{\Sigma \Delta}$$

A plus forte raison en est-il ainsi quand le travail interne ne peut plus être négligé. Et comme il nous est jusqu'ici impossible de calculer *a priori* la valeur de A, il s'en suit que dans le plus grand nombre des cas, la valeur de la capacité absolue nous resterait inconnue, si nous ne pouvions y arriver par une autre méthode. Cette méthode, nous allons la trouver en discutant convenablement l'une des plus belles lois que l'esprit d'induction combiné avec l'observation ait données à la physique. Je veux parler de la loi de Dulong et Petit (1819).

L'énoncé de cette loi, c'est que le produit du poids atomique d'un corps simple ou composé par sa capacité calorifique (vulgaire) est à fort peu près constant. C'est ce que montre le petit tableau suivant :

NOM des corps simples et composés.	CAPACITÉS VULGAIRES.	ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.	PRODUIT		CAPACITÉ ABSOLUE.	TRAVAIL interne traduit en chaleur.
			ordinaire.	ramené à l'unité.		
Fer	0,11379	339,21	38,599		0,04422	0,06957
Zinc	0,09555	403,23	38,529		0,0372	0,05835
Cuivre	0,09515	395 70	57,631		0,0379	0,05725
Cadmium	0,05669	696,77	39,5		0,02153	0,03516
Argent	0,05701	675,80	38,527		0,02219	0,03482
Arsenic	0,08140	470,04	38,261		0,03191	0,04949
Plomb	0,03140	1294,50	40,647		0,01158	0,01982
Bismuth	0,03084	1330,37	41,131		0,011247	0,019593
Antimoine	0,05077	806,45	40,943		0,0186	0,03217
Etain	0,05623	735,29	41,345		0,0204	0,03583
Nickel	0,10863	369,68	40,158		0,040575	0,068055
Cobalt	0,10696	368,99	39,467		0,040651	0,066309
Platine	0,03243	1233,50	40,012		0,01216	0,02027
Palladium	0,05927	665,90	39,468		0,022526	0,036744
Or	0,03244	1243,01	40,323		0,012067	0,020373
Soufre	0,20259	201,17	40,755		0,07456	0,12803
Selenium	0,0837	494,58	41,396		0,030329	0,053371
Tellure	0,05155	801,76	41,331		0,0187	0,03285
Iode	0,05412	789,75	42,74		0,01899	0,03513
Mercure	0,03332	1265,82	42,177		0,01185	0,02147

NOM des corps simples et composés.	CAPACITÉS VULGAIRES.	ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.	PRODUIT ordinaire.	PRODUIT ramené à l'unité.	CAPACITÉ ABSOLUE.	TRAVAIL interne traduit en chaleur.
Oxide de nickel. . .	0,16234	469,6	76,235 : 2 =	38,118	0,06388	0.09846
Oxide de chrome . .	0,1796	1003,6	180,247 : 5 =	36,05	0.07473	0.10487
Acide tungstique . .	0,07983	1483,2	118,404 : 4 =	29,6	0.05719	0,02264
Sulfure de plomb . .	0,05086	1495,6	76,066 : 2 =	38,033	0,02006	0.03080
Sulfure de bismuth .	0,06002	3264,2	195,917 : 5 =	39,183	0,02297	0.03705
Sulfure de cuivre . .	9,12118	992,0	120,211 : 3 =	40,07	0,0454	0.07578
Chlorure d'argent . .	0,09109	1794,2	163,434 : 4 =	40,86	0,03344	0.05765
Chloride d'étain. . .	0,14759	1620.5	239.17 : 5 =	47,834	0.04628	0,10131
Chlorure d'arsenic .	0,17604	2267,8	399,224 : 8 =	49,9	0,0529	0,12314
Nitrate de potasse. .	0,23875	1266.9	302,472 : 10=	30,247	0.1184	0,12035
Chlorate de potasse	0,20956	1532,4	321,13 : 10=	32,113	0,0979	0,11166

Je dis à peu près : 1°. pour vingt corps simples étudiés depuis l'époque de Dulong par M. Regnault, la moyenne des produits des équivalents chimiques par la capacité vulgaire est 40,36 ; mais cette moyenne résulte de la somme de nombres qui diffèrent très notablement entre eux : pour le cuivre ce produit est 37,85, pour le bismuth, il s'élève à 41,03 ; 2°. quand on passe aux corps composés, on voit tout d'abord que le produit dépend de la formule chimique de composition ; mais on voit aussi que les écarts deviennent encore plus grands. Quelques physiciens ont voulu conclure de là que la loi de Dulong n'est qu'une espèce de loi d'approximation, une loi théorique qui ne se réalise qu'à peu près.

Ce jugement est exact, si l'on prend l'énoncé tel qu'il a été donné, et tel qu'il a seul pu être donné par Dulong ; il est faux, si l'on modifie cet énoncé, comme nous pouvons le faire aujourd'hui, et tel que l'eût certainement donné Dulong, s'il avait pu savoir en 1819 ce que c'est que la capacité réelle d'un corps.

Nous sommes en effet maintenant à même de nous rendre compte des prétendus écarts de la loi de Dulong, et si quelque chose peut nous étonner, c'est que ces écarts ne soient pas plus grands. Sous forme algébrique, le produit de l'équivalent chimique E, d'un corps par la capacité vulgaire C_1, a pour expression :

$$C_1 E = (K + A_A + Ap\ (V_1 - V_o))\ E$$

Les deux termes $Ap\ (V_1 - V_o)$ et A_A sont des variables. Pour les solides et les liquides, p, comme nous verrons, est toujours une très petite fraction de R (pression interne) et nous pouvons sans aucune erreur appréciable négliger $Ap\ (V_1 - V_o)$; il n'en est pas de même de A_A qui a une valeur très considérable et dont par suite les variations affectent la somme $(K + A_A)$ si K est constant ; et par conséquent $(K + A_A)\ E$ devient une variable aussi. Nous devons donc écrire :

$$K\,E = \text{const.}$$

et non pas du tout :

$$C_1\,E = \text{const.}$$

En d'autres termes, nous disons que c'est le produit de la CAPACITÉ ABSOLUE d'un corps par son équivalent chimique qui est, et qui peut seul être une constante.

Le saut brusque qu'éprouve la valeur du produit $C_1\,E$, lorsqu'on passe d'un groupe de combinaisons chimiques à un autre, a aussi embarrassé beaucoup de physiciens, et les a portés à dire que la loi de Dulong ne peut être universelle. Ici cependant encore rien n'est plus facile que de ramener l'ordre et le jour dans un ensemble de nombres où l'on ne voit aucun rapport nécessaire d'un groupe à un autre.

Le corollaire immédiat de la loi de Dulong quant aux corps simples, c'est que la quantité de chaleur qu'il faut pour échauffer d'un degré l'unité de poids d'un corps est proportionnnelle exclusivement au nombre des atomes qui forment ce poids, et n'a aucune relation avec les propriétés mêmes des corps. En ce sens, l'énoncé de la loi de Dulong (en y substituant K à C_1) est une des plus belles confirmations de l'existence d'un atome chimique indivisible et fini en grandeur.

Il résulte immédiatement de ce corollaire que pour comparer les produits $C_1\,E$ des divers corps composés, avec celui des corps simples, *il faut au préalable commencer par ramener à l'unité le nombre*

des atomes de la combinaison. Nous voyons, par exemple, que pour les composés dont la formule chimique est $(R + 2S) = 3$ (sulfure de cuivre) le produit C_1 E est 120,211 ; mais l'équivalent ou poids atomique renferme ici trois atomes ; il faut donc diviser par 3 le produit pour le ramener à l'unité et le rendre comparable à celui des corps simples. Cette division nous donne 40,07, nombre en effet très rapproché de la moyenne.

En d'autres termes plus précis, si nous désignons par E_a le poids atomique total d'un corps, et par N le nombre d'atomes qui le composent, le produit $C_1 \left(\frac{E_a}{N}\right)$ pourra seul être comparable avec le produit C_1 E des tables des corps simples. C'est aussi ce que confirme la table précédente. Et ici encore si nous nous rappelons toujours la différence qui existe entre C_1 et K, nous aurons lieu d'être étonnés même que le produit $C_1 \left(\frac{E_a}{N}\right)$ puisse converger vers une valeur à-peu-près identique.

En somme, il découle de ce qui précède qu'à C_1 nous devons partout substituer K. Et il découle de l'expression C_1 E : N, qui devient ainsi $K \left(\frac{E}{N}\right)$, que si nous connaissions la capacité absolue d'un corps simple quelconque, nous serions à même, non seulement de déterminer celle de tous les corps possibles, simples ou composés, mais encore de déterminer la valeur exacte dû travail interne qui s'accomplit dans un corps que nous échauffons ou que nous refroidissons.

Soit en effet K_o cette capacité connue et soit E_o le poids atomique du corps. Soient K_1 la capacité absolue d'un corps composé, $(E_1, E_2, E_3 \ldots)$ les poids atomiques des éléments composants $(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ le nombre d'atomes de chacun des composants dans la combinaison, on a :

$$K_o E_o = K_1 \left(\frac{n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 \ldots}\right)$$

et par conséquent :

$$K_1 = K_o E_o \left(\frac{n_1 + n_2 + n_3 \ldots}{n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 \ldots}\right) \qquad (K_1)$$

Soient toujours C_1 la capacité vulgaire à pression constante, α l'augmentation de volume de l'unité de poids du corps pour 1° d'élévation de température ; on a :

$$A_A = C_1 - K - Ap_0 \alpha$$

et comme p_0 est connu, A_A l'est aussi.

Nous allons voir l'équation K_1 justifiée de la manière la plus frappante par les données de l'observation.

Commençons par déterminer notre produit (K_0 E_0) réellement constant et commun à tous les corps.

D'après les expériences de M. Regnault, on a pour :

L'oxigène $C_1 = 0,21751$ $\delta = 1^k,4298$ $\alpha = 0,00367$

L'azote $C_1 = 0,2438$ $\delta = 1^k,2562$ $\alpha = 0,00367$

L'hydrogène $C_1 = 3,409$ $\delta = 0^k,08958$ $\alpha = 0,0036613$

Il résulte de là :

$$\text{Oxigène} \quad K = 0,21751 - \left(\frac{10333}{425}\right) \frac{0,0037}{1,4298} \pm A_A = 0,1551 + A_A$$

$$\text{Azote} \quad K = 0,2438 - \left(\frac{10333}{425}\right) \frac{0,0037}{1,2552} \pm A_A = 0,1712 + A_A$$

$$\text{Hydrogène} \quad K = 3,409 - \left(\frac{10333}{425}\right) \frac{0,0036613}{0,08958} \pm A_A = 2,4153 + A_A$$

Pour ces gaz, nous avons :

Oxigène $E = 100$ $n = 1$

Hydrogène $E = 12,5$ $n = 2$

Azote $E = 175$ $n = 2$

Posant provisoirement $A_A = o$, il vient :

Oxigène $KE = 15,51$

Azote $KE:2 = 15,069$

Hydrogène $KE:2 = 15,096$

Si nous remarquons maintenant que dans aucun de ces trois gaz A n'est absolument nul, et que les deux dernières valeurs se confondent presque, nous pourrons provisoirement admettre sans risque d'erreur appréciable :

$$(K_0 E_0) = 15$$

pour notre produit universel, et il vient ainsi :

$$K_1 = 15 \left(\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \ldots} \right)$$

Faisons l'application de cette équation à quelques cas particuliers.

Prenons pour exemple l'oxide de carbone.

Nous avons pour ce gaz : $E_1 = 75$, $E_2 = 100$, $n_1 = 1$, $n_2 = 1$. Notre équation devient par là :

$$K = 15 \left(\frac{1+1}{75+100} \right) = 0{,}17143$$

Comme ce gaz est très éloigné de son point de saturation (*très surchauffé*), le travail interne, positif ou négatif, doit y être très faible, c'est ce dont nous allons nous assurer en effet. Nous avons d'après M. Regnault : $C_1 = 0{,}245$, $\delta = 1^k{,}2376$ et $\alpha = 0{,}003669$.

Il résulte de là :

$$C_1 - \frac{\alpha p}{\Sigma \Delta} = (0{,}245 - 0{,}072078) = 0{,}172922$$

On a donc :

$$A\Lambda = 0{,}172922 - 0{,}17143 = 0{,}001492$$

pour la quantité de chaleur consommée par le travail interne.

Passons à l'acide carbonique. Notre équation générale est ici :

$$K_1 = 15 \left(\frac{1+2}{75+2.100} \right) = 0{,}16364$$

Telle est la capacité absolue de ce corps (gazeux, liquide, ou solide). Comme le gaz est assez près de son point de liquéfaction, la pression interne doit y être très notable, et nous devons nous attendre à voir $A\Lambda$ prendre une valeur assez élevée. On a :

$$C_1 = 0{,}2169,\ \delta = 1^k{,}9774,\ \alpha = 0{,}00371 \text{ ; d'où :}$$

$$C_1 - \frac{\alpha p}{\Delta \Sigma} = (0{,}2169 - 0{,}04562) = 0{,}17128$$

La chaleur consommée en travail interne est :

$$A\Lambda = 0{,}17128 - 0{,}16364 = 0{,}00756$$

valeur en effet près de cinq fois plus grande que pour l'oxide de carbone.

Prenons enfin un exemple bien plus compliqué, celui de la vapeur d'éther acétique (acétate d'éthyle). La formule chimique de ce corps est d'après Gerhardt :

$$C^8 + H^{16} + {}^8O^4 = (8.75 + 16.6,25 + 4.100) = 1100$$

On a donc :

$$K_1 = 15\left(\frac{8+16+4}{1100}\right) = 0,38182$$

D'après M. Regnault, on a : $C_1 = 0,4008$. Ici, malheureusement, nous ne connaissons plus directement ni α ni ρ : nous ne pouvons donc déterminer rigoureusement $Ap\,(V_1 - V_0)$. Admettons cependant pour ρ la valeur 3^{k},04 donnée par le calcul et pour α la valeur approximative 0,0037. Il en résulte :

$$C_1 - \frac{\alpha p}{\Delta \Sigma} = 0,3712$$

et par suite :

$$A_\Lambda = 0,3712 - 0,38182 = -0,01062$$

d'où il suit que dans cet éther *il se produit* de la chaleur par le travail interne, pendant l'échauffement.

C'est à l'aide de cette méthode que j'ai construit le petit tableau *provisoire* suivant :

CORPS simples et composés.	Equivalents.	Nombre d'atomes.	CAPACITÉ CALORIFIQUE à pression const.	CAPACITÉ CALORIFIQUE absolue.	CHALEUR CONSOMMÉE EN TRAVAIL externe $Ap(V_1 - V_0)$	CHALEUR CONSOMMÉE EN TRAVAIL interne $A\Lambda$	CHALEUR CONSOMMÉE EN TRAVAIL total.
Hydrogène	12,5	2	3,409	2,4448	0,9642	0	0,9642
Oxigène	100	1	0,21751	0,15	0,06241	0,0051	0,06751
Azote.	175	2	0,2438	0,17143	0,0717	0,00007	0,07237
Oxide de carbone . .	175	2	0.245	0,17143	0,072078	0,001492	0,07357
Acide carbonique . .	275	3	0,2169	0,16364	0,045615	0,007645	0,05326
Oxide nitreux	275	3	0,2262	0,16364	0,0460011	0,016548	0,06256
— nitrique . . .	375	4	0,2317	0,16	0,068775	0,002927	0,0717
Acide sulfureux . . .	401,16	3	0,1544	0,11217	0,032838	0,009392	0,04223
— chlorhydrique .	445,15	4	0,1852	0,13182	0,055257	0,001875	0,05338
— sulfhydrique. .	215,66	3	0,2432	0,21061	0,058406	0,02582	0,03259
Eau	112,5	3	0,47966	0,4			0,07966
Ether acétique . . .	1100	28	0,4008	0,3818	0,02474	0,00574	0,019

J'ai dit provisoire. Pour que les nombres de la colonne $Ap\,(V_1 - V_0)$ soient corrects, et par conséquent pour que ceux de la colonne $A\Lambda$ méritent confiance, il faudrait que l'abaissement $V_1 - V_0$ ou le terme :

$\frac{Ap(V_1 - V_0)}{\sigma(t_1 - t_0)\,425}$ eût été déterminé aux mêmes pressions et entre les mêmes limites de température où a été déterminée la valeur de C_1. Or c'est ce qui n'est pas le cas pour le moment. Il n'y a donc aucunément lieu de s'étonner si plus tard quelques unes des valeurs de $A\Lambda$ sont trouvées fausses ou exagérées (c'est probablement le cas de l'oxide nitreux, et de l'hydrogène sulfuré). On voit, en somme, que nos équations, et nos propositions fondamentales :

$$K = \text{const.}$$

$$KE:N = \text{const.}$$

$$K_1 = 15\left(\frac{N}{E}\right)$$

$$\pm A\Lambda = \left(C_1 - K - \frac{\sigma p}{\Delta\Sigma}\right)$$

sont parfaitement vérifiées par les données de l'observation et qu'ainsi que je l'ai dit, leur emploi introduit l'ordre et la clarté dans des questions où certes on n'aperçoit que confusion et obscurité, si l'on ne regarde que les nombres expérimentaux tout bruts, concernant les valeurs de C_1.

Nous voyons aussi clairement, quant aux corps solides et liquides, dans quelles limites étendues C_1 diffère de K, et par conséquent pourquoi l'admirable loi de Dulong n'a pu elle-même apparaître que comme une approximation.

La capacité de l'eau (solide, liquide ou gazeuse) est 0,4 : la capacité vulgaire de ce corps à 0° et à l'état liquide est 1. En d'autres termes beaucoup plus corrects : si l'on appelle 1 la quantité totale de chaleur qu'il faut pour porter de 0° à 1° la température de 1^k d'eau, la partie de cette chaleur qui modifie réellement la température n'est que les $\frac{4}{10}$ de la totalité 1. La capacité vulgaire du cuivre est, d'après les essais si rigoureux de M. Regnault : $C_1 = 0{,}09515$; or sa capacité absolue est :

$$K = 15\left(\frac{1}{395{,}7}\right) = 0{,}03791$$

Pendant que nous portons de 0° à 1° un kilogramme de cuivre, il s'y consomme donc :

$$0{,}09313 - 0{,}03771 = 0^{\text{cal}}{,}05724$$

en travail interne et en travail externe (*qui est ici presque nul*), et la quantité $0^{\text{cal}}{,}03791$ est seule employée à échauffer réellement le corps. Je reviendrai bientôt sur ce sujet : discutons d'abord les anomalies réelles de la loi de Dulong, généralisée et en même temps rendue correcte, telle que je viens de la présenter. Cette discussion nous ouvrira un horizon tout neuf.

§ III.

CONSÉQUENCES DES ANOMALIES APPARENTES DE LA LOI DE DULONG OU DES CAS OU L'ÉQUATION $K = (K_o E_o)\left(\frac{N}{E}\right)$ DONNE DES NOMBRES FAUX.

L'équation ci-dessus conduit-elle toujours à la vraie capacité des corps simples ou composés ?

Que faut-il conclure des cas où la réponse est affirmative ?

Comment reconnaître les cas où la réponse doit être négative ?

Que faut-il conclure de ces cas ?

Je commencerai par répondre à la deuxième question, ou, pour parler plus juste, je ferai remarquer que nous y avons répondu *a priori* dans tout ce qui précède.

De ce que notre équation nous conduit à la valeur réelle de la capacité absolue d'un corps composé, il n'y a qu'une chose à conclure, *c'est que les éléments composants se comportent après la combinaison chimique, comme s'ils étaient simplement mêlés, et que l'union des atomes par l'affinité chimique ne modifie en rien l'action du calorique sur eux, et ne modifie que le travail interne qui s'exécute quand nous échauffons ou quand nous refroidissons les corps.*

Ainsi l'équation :

$$K_1 = 15\left(\frac{3}{277{,}04}\right) = 0{,}16546$$

qui nous donne la capacité absolue de l'oxide nitreux est construite

pour ce corps composé, absolument comme elle eût dû l'être pour un simple mélange de 1 volume d'oxigène et de 2 d'azote (ou de 100 d'oxigène et 175 d'azote, en poids). La différence ne porte que sur la valeur de $A\Lambda$ ou $\left(C_1 - K - \frac{\sigma p}{\Delta \Sigma}\right)$ et encore au cas particulier est-elle très petite. En ce qui concerne la première question, nous voyons que la réponse est affirmative pour tous les douze corps simples et composés du tableau ci-dessus.

Pour tous ces cas, il est vrai, la valeur de K_1 s'éloigne plus ou moins de celle que nous trouvons en adoptant comme vraie capacité celle qu'on trouverait avec la formule $\left(C_1 - \frac{\sigma p}{\Delta \Sigma}\right)$: où l'on tient pour nulle la pression interne; mais nous savons que même pour les gaz les plus raréfiés, cette supposition est inexacte, et la valeur que nous avons obtenue pour $A\Lambda$ n'est pour aucun de nos douze cas assez notable pour nous faire croire que le mode de calcul soit faux. J'ajoute d'ailleurs que les cas où la valeur de $A\Lambda$ est très élevée (hydrogène sulfuré, par exemple) sont précisément ceux où je n'ai pu me servir que d'un coefficient de dilatation arbitraire et probablement inexact.

Il existe néanmoins des cas où la valeur donnée par notre équation est évidemment inacceptable. Je prends de suite l'exemple le plus frappant.

L'ydrogène proto-carboné (hydrure de méthyle) a pour formule chimique $C^2 H^8 = 200$; notre équation devient donc :

$$K_1 = 15 \left(\frac{2+8}{2.75 + 8.6,5}\right) = 0,75$$

La capacité à pression constante donnée par M. Regnault est $C_1 = 0,5929$. La densité du gaz est $0^k,71474$; son coefficient de dilatation (incertain, il est vrai) ne peut différer de beaucoup de 0,0038 on arrive par là à $\left(C_1 - \frac{\sigma p}{\Delta \Sigma}\right) = 0,4636$. Le travail interne qui s'exécute pendant que l'unité de poids du gaz s'échauffe de 0° à 1° serait donc : $A\Lambda = 0,4636 - 0,75 = -0,2864$ valeur absolument

inadmissible. Mais, dira-t-on, comment reconnaître, à coup sûr, le cas où notre équation donne (en apparence) des valeurs fausses pour K, et comment alors déterminer la valeur réelle ?

La réponse va être très simple.

De même qu'étant connu le nombre réel d'atomes existant comme unités distinctes dans une combinaison, et le poids chimique total de celle-ci, nous pouvons trouver la capacité absolue, de même aussi, pour que l'équation :

$$K_1 = 15\left(\frac{N}{E}\right)$$

donne la valeur correcte de K_1, il faut bien évidemment que les deux sommes E et N soient justes aussi. Dans l'état de perfection où se trouve aujourd'hui l'analyse chimique, la première peut être connue à coup sûr; il n'en est pas du tout ainsi de la seconde, de la somme totale des atomes qui forment les combinaisons. Et, sauf un examen plus approfondi, nous pouvons très bien admettre provisoirement et sauf vérification, que l'erreur que donne notre équation pour K provient précisément d'une erreur commise dans le nombre que nous adoptons pour $N = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots$.

Si K_1 était connu, nous aurions :

$$N = K_1 \ \frac{E}{15}$$

En d'autres termes, étant connue la vraie capacité d'un corps, nous pourrions déterminer le nombre effectif d'atomes qui forment l'équivalent chimique.

En réalité, nous ne pouvons connaître K; mais nous pouvons provisoirement substituer pour les vapeurs et les gaz, les valeurs inexactes, mais approximatives $\left(C_1 - \frac{\alpha p}{\Delta\Sigma}\right)$ à la valeur absolue K_1 et nous servir par conséquent de l'équation seulement approximative :

$$N = \left(C_1 - \frac{\alpha p}{\Delta\Sigma}\right)\frac{E}{15}$$

pour constater si le nombre d'atomes admis par les chimistes est juste ou non (*au point de vue calorifique*).

J'éclaircis ce qui précède par un exemple.

Pour le gaz chlorhydrique, nous avons : $C_1 = 0{,}1852$, $\sigma = 1^k{,}6126$ $\alpha = 0{,}0037$ (*à peu près*). Il résulte de là $C_1 - \frac{\sigma p}{\Delta \Sigma} = 0{,}1294$. La valeur de l'équivalent chimique est à bien peu près 455,15. Il vient donc :

$$N = 0{,}1294.\ \frac{455{,}15}{15} = 3{,}92$$

Le nombres d'atomes est fractionnaire, puisque nous avons supposé implicitement A_A nul ; mais ce nombre diffère si peu de 4 que nous sommes sûrs que le nombre admis en chimie est le vrai.

Je prends un cas opposé au précédent ; celui de la vapeur de sulfure de carbone. Nous avons $C_1 = 0{,}15696$; d'après mes expériences, on a à fort peu près $\alpha = 0{,}0045$ et $\sigma = 3^k{,}65172$ pour les limites où M. Regnault a déterminé C_1. Il vient donc $\left(C_1 - \frac{\alpha p}{\Delta \Sigma}\right) = 0{,}127$. Et par suite :

$$N = 127 \left(\frac{478{,}77}{15}\right) = 4{,}05$$

C'est donc le nombre entier 4 qui doit être pris pour le vrai nombre d'atomes de l'équivalent.

Posant donc $N = 4$ et $E = 478{,}77$, rétablissant notre équation primitive, il vient :

$$K_1 = 15 \left(\frac{4}{478{,}77}\right) = 0{,}12532$$

pour la vraie capacité du sulfide carbonique.

C'est à l'aide de ces considérations très simples, que j'ai calculé le tableau suivant :

CORPS simples et composés.	ÉQUIVALENTS	NOMBRE D'ATOMES admis N_a	NOMBRE D'ATOMES effectifs N_e	CAPACITÉ CALORIFIQUE pression const. C_1	CAPACITÉ CALORIFIQUE ABSOLUE apparente K_a	CAPACITÉ CALORIFIQUE ABSOLUE réelle K_r	CHALEUR CONSOMMÉE EN TRAVAIL externe $Ap(V_1-V_0)$	CHALEUR CONSOMMÉE EN TRAVAIL interne $A\ \Lambda$	CHALEUR CONSOMMÉE EN TRAVAIL TOTAL.
1 Ether sulfurique.	462, 5	15	13	0, 4797	0, 4865	0, 42162	0, 034553	+0, 023527	0, 05808
2 Id. chlorhydrique. . .	805, 15	16	13	0, 2738	0, 298	0, 2422	0, 033775	—0, 002175	0, 0316
3 Id. sulfhydrique. . . .	1127, 32	30	28	0, 4008	0, 3992	0, 3725	0, 02418	—0, 00412	0, 0283
4 Id. cyanhydrique . .	687, 5	18	18	0, 42612	0, 3927	0, 3927			0, 05342
5 Id. bromhydrique. . .	1540, 8	16	15	0, 1896	0, 1789	0, 1677	0, 020296	+0, 001604	0, 0219
6 Alcool.	575	18	16	0, 45341	0, 4695	0, 4175	0, 046405	—0, 010493	0, 03591
7 Chloroforme.	1490, 45	10	14	0, 1567	0, 1006	0, 14088	0, 01815	—0, 00233	0, 01582
8 Acétone	725	20	18	0, 4125	0, 4158	0, 41	0, 03754	—0, 03504	0, 0025
9 Benzine.	975	24	22	0, 3754	0, 3692	0, 33846	0, 02652	+0, 01042	0, 03694
10 Sulfure de carbone. . . .	478, 77	3	4	0, 15696	0, 06266	0, 12532	0, 050197	+0, 001443	0, 05164
11 Chlorure silicique	1605, 29	1+6	1+12	0, 1322	0, 0654	0, 12147	0, 012145	—0, 001615	0, 01053
12 Id. phosphoreux. .	1720, 24	2+6	2+12	0, 1347	0, 06975	0, 12208	0, 015054	—0, 002434	0, 01262
13 Id. arsénique . . .	2268, 79	2+6	2+12	0, 1122	0, 05289	0, 09256	0, 011402	+0, 008258	0, 01964
14 Id. titanique. . . .	1188, 94	1+4	1+8	0, 129	0, 0630	0, 11355	0, 01076	+0, 00469	0, 01545
15 Id. stannique . . .	1620, 61	1+4	1+8	0, 0939	0, 04628	0, 0833	0, 00797	+0, 00263	0, 0106
16 Chlore.	442, 65	2	3	0, 12099	0, 06775	0, 10166			0, 01933
17 Brome.	978, 3	2	3	0, 05552	0, 03066	0, 046			0, 00952
18 Ammoniac.	212, 5	8	6	0, 5084	0, 5647	0, 42352	0, 12122	—0, 03634	0, 08488
19 Hydrogène proto-carboné	400	10	6	0, 5929	0, 75	0, 45	0, 12926	+0, 01364	0, 1429
20 Id. bi id.	700	12	8	0, 404	0, 5143	0, 3429	0, 07386	+ 0, 01276	0, 0611

Pour les composés de 1 à 9, le nombre des atomes effectifs ne diffère pas notablement de ceux qu'on avait admis en chimie. Si l'on remarque : 1°. que pour aucun des corps de ce tableau, je n'ai pu connaître expérimentalement δ et α dans les limites où M. Regnault a déterminé C_1 ; 2°. que beaucoup de ces composés sont très difficiles à obtenir purs, et que par suite la valeur de C_1 ne répond pas toujours au corps exprimé par la formule chimique ; 3°. enfin, que le nombre C_1 lui-même est, pour le cas des vapeurs, d'une difficulté extrême à obtenir juste par l'expérience ; nous concluons que les différences entre la colonne N_a et la colonne N_e seraient très probablement nulles, si toutes ces chances d'erreur n'existaient pas, si C_1, α et δ étaient rigoureusement connus. Néanmoins, pour l'uniformité du calcul, c'est des valeurs $N = C_0 \left(\frac{E}{15}\right)$ que je me suis servi pour calculer les valeurs de N_a *qui ne doivent être considérées que comme provisoires.*

Bien que les réflexions ci-dessus s'appliquent aux corps de 10 à 20 du tableau aussi bien qu'aux premiers ; bien que les valeurs que j'ai admises pour α, δ et même C_1 ne soient peut-être pas celles qui conviennent réellement, la différence est trop grande entre les nombres N_a et N_e pour qu'il soit possible de la regarder comme dérivant d'erreurs expérimentales ou de nombres inexacts admis dans les calculs. L'introduction du nombre N_e dans l'équation $K_1 = 15 \left(\frac{N}{E}\right)$ donne d'ailleurs pour :

$$A_\Delta = \left(C_1 - K_1 + \frac{\alpha p}{\Delta \Sigma} \right)$$

des valeurs si peu élevées, qu'il n'est plus possible de douter que N_e ne réponde à la réalité des choses, et qu'au contraire le nombre N_e admis par les chimistes ne soit pas convenable.

Cette conclusion, au premier abord, n'a rien de bien particulier ni de frappant. Les chimistes eux-mêmes hésitent fort souvent, quand il s'agit de fixer le nombre d'atomes que représente tel ou tel corps simple ou composé. En y regardant de plus près, nous arrivons au contraire à une conséquence beaucoup plus importante.

Le chimiste peut hésiter à dire si l'équivalent 442,65 du chlore représente 1, 2 ou 3 atomes : et en ce sens il ne sera peut-être pas étonné de lui en voir adjuger trois dans la colonne N. Mais il y a un fait qui semble évident, c'est qu'une fois que le nombre d'atomes que représente l'équivalent est fixé, ce nombre doit rester invariable dans toutes les circonstances. Or, c'est précisément là ce qui reçoit ici un démenti formel.

Ainsi, tandis que pour le chlore libre, l'équivalent représente 3 atomes, pour le chlore combiné avec l'hydrogène, il n'en représente plus que 2. Tandis que l'équivalent du soufre et celui du carbone représentent *un* atome dans la plupart de leurs combinaisons, l'un ou l'autre en représente un de plus dans le carbure de soufre. Tandis que l'équivalent du chlore libre représente 3 atomes, il en représente 4 dans les chlorures siliciques, phosphoreux, arsénieux, titaniques, stanniques.

Il résulte des anomalies apparentes de la loi de Dulong :

1°. Que les atomes peuvent se combiner de deux manières très distinctes : dans l'un de ces modes, la molécule composée se comporte, au point de vue calorifique, comme un simple mélange ; dans l'autre mode, elle constitue une unité indivise.

2°. Que les atomes de ce que nous appelons *corps simples* peuvent, de la même manière, se combiner entre eux-mêmes en *molécules* qui simulent des unités.

3°. Que ces molécules peuvent se former ou se séparer lorsque le corps entre en combinaison avec un autre. Ces conclusions concordent en tous points avec celles que, par une toute autre voie, plusieurs chimistes ont été amenés à tirer de l'étude d'un certain nombre de composés dont les propriétés deviennent inexplicables sans cette interprétation. La théorie mécanique de la chaleur fournit aux chimistes une méthode de calcul positive pour reconnaître le nombre relatif d'atomes effectifs qui constituent un équivalent chimique.

Il me semble que rien mieux que ce qui précède ne fait ressortir

la remarquable puissance d'exploration que cette nouvelle doctrine a mise à notre service quant à l'étude de la constitution interne des corps.

Au point de vue où nous venons de nous placer, il serait extrêmement important d'étudier un certain nombre des combinaisons de carbone et d'hydrogène, par exemple, auxquelles des analyses élémentaires faites avec le plus grand soin, donnent rigoureusement la même composition en poids, tandis que pourtant elles ont des propriétés très distinctes. Telles seraient toute la série des carbures d'hydrogène : $C^4 H^8$ (gaz oléfiant), $C^{10} H^{20}$ (paramylène), $C^{20} H^{40}$ (amylène), $C^{22} H^{44}$ (cétène), $C^{40} H^{80}$ (métamylène). Comme la composition en poids ou en équivalent chimique est la même dans tous ces corps, on aurait pour tous :

$$K = 15\left(\frac{C^n + H^{2n}}{n_o + n_1}\right) = 15\left(\frac{C + H}{3}\right)$$

si les équivalents C et H^2 représentaient toujours le même nombre d'atomes. On sait par les belles expériences de MM. Favre et Silbermann sur la chaleur donnée par les combinaisons chimiques, que chacun des corps précédents dégage pendant sa combustion dans l'oxigène des quantités spéciales de chaleur. Ainsi, tandis que ($C^4 H^8$) donne $11857^{cal.}$, $C^{40} H^{80}$ ne donne que $10928^{cal.}$. Ces différences indiquent qu'il s'est dégagé plus de chaleur pendant la combinaison de C^{40} avec H^{80} que pendant celle de C^4 avec H^8, puisqu'il y a un déficit de chaleur pendant la combustion de $C^{40} H^{80}$: ces différences, en un mot, indiquent un mode de combinaison plus intime entre les éléments dans l'un de ces corps que dans l'autre. Il serait donc très important de voir si, dans les uns et dans les autres, chaque équivalent représente partout le même nombre d'atomes ou si plusieurs d'entre ceux-ci ne s'unissent pas intimement de manière à simuler des unités par rapport à l'action du calorique sur le corps.

Des recherches semblables seraient encore des plus intéressantes quant à l'acide formique, tout récemment si bien étudié à un autre point de vue par M. Berthelot.

CHAPITRE III.

EXAMEN DU TERME AA REPRÉSENTANT LA CHALEUR DUE AU TRAVAIL INTERNE.

Les données des paragraphes précédents nous permettent non seulement de déterminer la valeur de AA dans tel ou tel cas, mais encore de l'analyser en détail.

Nous avons trouvé que la capacité absolue du cuivre est 0,0379, tandis que sa capacité vulgaire est 0,09515. Il résulte de là que, quand nous portons de 0° à 1° un kilogramme de cuivre, et que nous lui fournissons $0^{cal.}$,09515 pour cet échauffement (0,09515 — 0,0379) = $0^{cal.}$,05725 est employé au travail interne, dont la valeur en dynames est, par suite :

$$0{,}05725 . 425 = 24^{D},33$$

Nous avons trouvé que la capacité de l'eau est 0,4 : pendant que $1^{kil.}$ d'eau s'échauffe de 0° à 1°, il se produit donc aussi un travail interne de :

$$(1 - 0{,}4)\ 425 = 255^{D}$$

Ces exemples suffisent pour faire voir combien aisément on arrive aux nombres qui concernent le travail interne dans les cas ordinaires, et c'est à l'aide de cette méthode de calcul que j'ai établi les nombres de la colonne 7 du tableau, pages 314 et 315. Mais nous allons pénétrer bien plus avant dans la connaissance des phénomènes internes des corps.

Dans tout ce qui précède, et en discutant la loi de Dulong et Petit, j'ai présenté le travail interne et la chaleur qu'il coûte ou produit comme des *causes perturbatrices* qui tendent à nous faire croire que cette loi est fausse. En examinant les choses de plus près, nous reconnaissons que le travail interne est lui-même une fonction du poids atomique des corps. Pour le démontrer, prenons comme

exemple deux corps bien différents : le plomb et le soufre. Leur capacité absolue et leur capacité vulgaire sont :

Plomb $K = 15 : 1294,5 = 0,011587$ $\quad C_1 = 0,0314$

Soufre $K = 15 : 201,16 = 0,074567$ $\quad C_1 = 0,20259$

Pendant que 1k de ces corps s'échauffe de 0° à 1°, il s'y consomme donc :

Plomb $(C_1 - K) = 0^{\text{cal.}},019813$.

Soufre $(C_1 - K) = 0^{\text{cal.}},128023$

de chaleur en travail interne. Si nous multiplions ces quantités à leur tour par le poids atomique, nous trouvons pour :

le plomb $1294,5 . 0,019813 = 25^{\text{cal.}},648$

le soufre $201,16 . 0,128023 = 25,753$

Ces produits sont très peu différents. Ce fait remarquable nous explique parfaitement comment il se peut que le produit complexe $EC_1 = E(K + A\Delta)$ comme le produit simple EE converge vers une valeur unique qui ne diffère de EK que par sa grandeur absolue. Sans cette circonstance, Dulong n'eût peut-être pas trouvé sa belle loi.

Je ne pense pas cependant que pour le moment on soit en droit de conclure de ce fait à une loi générale qui, ici, serait de la forme :

$$A \int (R + p)\, dv = \frac{\text{const.}}{E}$$

et en vertu de laquelle, en d'autres termes, le produit de l'accroissement de volume d'un corps par la résistance moyenne qui lui est opposée, serait une constante. Nous voyons, par exemple, que le travail total rendu par l'eau qu'on prend à 0° et qu'on évapore à t_0 sous une pression p_0 va en diminuant lentement, à mesure que la température s'élève. A 0°, on a : $(Apu + A\Delta) = 606,5$; à 240, on a : $(Apu + A\Delta) = 584,7$.

Pour que $A \int (R + p)\, dv$ reste constant, il faudrait qu'on eût :

$$Q = 606,5 + 0,305\, t - Kt = \text{const.}$$

d'où $K = 0,305$, ce qui est impossible.

S'il existe une loi générale qui ait ce caractère, elle est en tous

cas fortement troublée par l'intervention de forces moléculaires accessoires à R, et spécifiquement distinctes.

Occupons-nous du travail interne dans les gaz et les vapeurs.

Pour évaporer sous les pressions p_o, p_1, p_2, un kilogramme d'un liquide pris à zéro et porté à t_o, t_1, t_2, il faut la quantité de chaleur totale :

$$q_o = Kt_o + Ap_o(c_o - W) + AA_o$$
$$q_1 = Kt_1 + Ap_1(c_1 - W) + AA_1$$
$$q_2 = Kt_2 + Ap_2(c_2 - W) + AA_2$$

ou très approximativement :

$$q_o = K\,t_o + A\,p_o u_o + AA_o$$
$$q_1 = K\,t_1 + A\,p_1 u_1 + AA_1$$
$$q_2 = K\,t_2 + A\,p_2 u_2 + AA_2$$

puisque W ou le volume du liquide à 0° diffère très peu des volumes u_o, u_1, u_2 à t_o, t_1, t_2. Retranchons la première équation de la troisième ; on a :

$$K\,(t_o - t_2) - (q_o - q_2) + A\,(p_o u_o - p_2 u_2) = A\,(A_2 - A_o)$$

C'est l'excès de chaleur que coûte le travail interne lorsque nous évaporons un liquide à t_2 et à p_2 au lieu de l'évaporer à t_o et à p_o.

C'est par conséquent la chaleur que coûte le travail interne de l'unité de poids de vapeur saturée qui se détend de p_o à p_2 en rendant du travail externe et en recevant sans cesse assez de chaleur externe pour rester saturée. C'est aussi celle que coûterait le travail interne, lorsque la même vapeur saturée passe subitement, et sans donner de travail externe, de la pression p_o à une pression $p_1 < p_o$, telle qu'on ait :

$$u_2 = u_o \frac{p_o}{p_1}$$

si le travail interne était indépendant de la température de la vapeur, si, dans une masse de vapeur qu'on échauffe de t_2 à t_o sans changement de volume, il ne s'opérait aucun travail interne, si, en un mot, la capacité à volume constant était réellement constante.

Dans ce cas, nous aurions évidemment $C_o = K$, d'où :

$$K\,(t_0 - \theta) = A\,(\Lambda_2 - \Lambda_0)$$

θ étant la surchauffe spontanée de la vapeur qui tombe de p_0 à p_1 et passe de u_0 à u_2. Il en résulterait :

$$(t_0 - \theta) = \frac{K\,(t_0 - t_2) - (q_0 - q_2) + A\,(p_0 u_0 - p_2 u_2)}{K}$$

Mes expériences sur la vapeur d'eau nous permettent de soumettre cette équation à une épreuve des plus concluantes.

Lorsque la vapeur d'eau saturée à 13$^{at.}$, par exemple, tombe subitement à 1$^{at.}$ sans donner de travail externe, son volume passe de 0$^{m.3}$,147796 à 13.0,147796 = 1,921343. Ce volume est celui de la vapeur saturée à 95°,6. On a aussi $Ap_0u_0 =$ 46$^{cal.}$,71349 et $Ap_2\,u_2 =$ 39$^{cal.}$,83416. Et par conséquent :

$$t_0 - \theta = \frac{0.4\,(192{,}08 - 95{,}6) - 0.305\,(192{,}08 - 95{,}6) + 6.87933}{0{,}4}$$

= 40°,1. En réalité la chute de température n'est que de 36°,5. Chacun aperçoit l'importance de ce résultat. Il nous apprend :

1°. Que la somme totale de travail interne qui s'opère dans une masse de vapeur d'eau qui se détend de u_0 à u_2 dépend de la température.

2°. Que, par conséquent, il peut s'opérer un travail interne dans une masse qu'on échauffe à volume constant, et qu'ainsi C_0 ou la capacité à volume constant, varie légèrement avec la température.

3°. Que nous devons écrire en thèse générale :

$$K\,(t_0 - \theta) = A\,(\Lambda_2 - \Lambda_0) \pm A\lambda$$

ce qui, au cas particulier, nous donne :

$$A\lambda = -1^{cal.},445 = 0{,}4.36{,}5 - 16{,}04496$$

4°. Que pour porter la vapeur de 95,6 à (192,08 — 95,6) sans changement de volume, il faudrait :

$$0{,}4.59{,}98 - 1{,}445 = 22{,}557$$

et que la capacité moyenne à volume constant entre 95,6 et 155,58, est :

$$C_0 = \frac{0{,}4.59{,}98 - 1{,}445}{59{,}98} = 0{,}3759$$

5°. Que la capacité à pression constante de la vapeur d'eau donnée directement par l'expérience, doit être un peu plus faible que celle que donnent des équations où l'on a admis que le travail interne est exclusivement fonction du changement de volume. Cette dernière conséquence a été vérifiée par nous dès le chapitre III (page 212).

6°. Enfin, qu'en somme cependant, l'action de la température sur le travail interne est une faible fraction de celle du changement de volume, et que, par suite, comme première approximation, on peut poser :

$$K'(t_0 - \theta) = A(\Lambda_2 - \Lambda_0) \pm (A\lambda = 0)$$

et :

$$K'(t - \theta) = K'(t_0 - t_2) - (q_0 - q_2) + A(p_0 u_0 - p_2 u_2)$$

D'où :

$$K' = \frac{(q_0 - q_2) - (Ap_0 u_0 - Ap_2 u_2)}{(\theta - t_2)}$$

Cette valeur de K' est nécessairement fausse : mais d'après ce qu'on voit, elle ne l'est pas assez pour qu'on ne puisse plus la comparer avec celle que nous donne l'équation rigoureuse :

$$K = 15\left(\frac{n_0 E_0 + n_1 E_1 + n_2 E_2 \ldots.}{n_0 + n_1 + n_2 \ldots.}\right)$$

et en conclure avec certitude si le nombre d'atomes $(n_0 + n_1 + n_2)$ admis par les chimistes, est correct. Prenons la vapeur d'eau pour exemple. En remplaçant θ par la valeur $(192,08 - 36,5) = 55,58$ que nous donne l'expérience sur la vapeur qui tombe de 13$^{at.}$ à 1$^{at.}$, il vient :

$$K' = \frac{0,305(192,08 - 95,6) - 46,7135 - 39,8942)}{155,58 - 95,6} = 0,376$$

cette valeur, disons-nous, est inexacte, mais elle est approximative. L'équation chimique est ici :

$$K = 15\left(\frac{1 + n}{100 + n\,6,25}\right)$$

et il peut y avoir doute sur le vrai nombre des atomes de l'hydrogène. Si l'on pose successivement : $n = 1 = 2 = 3$, on trouve :

$K = 0,2823 \qquad K = 0,4 \qquad K = 0,50$

La valeur 0,4 est la seule qui s'approche de 0,375 ; le nombre (1 + 2) est donc juste.

Nous voici arrivés encore, et par une route bien différente de celle que nous avons suivie (page 327), à déterminer le nombre d'atomes qui entrent dans une combinaison. Il est impossible, je crois, de méconnaître l'immense portée d'expériences bien dirigées sur la surchauffe spontanée des vapeurs.

CHAPITRE IV.

EXAMEN DU TERME R, OU PRESSION INTERNE, ET DÉCOMPOSITION DE CE TERME EN SES DIVERSES PARTIES INTÉGRANTES.

J'ai nommé *pression interne* la somme des intensités de toutes les forces qui dans un corps tendent à rapprocher les atomes, et qui ainsi fait avec la pression externe, positive ou négative, équilibre à l'action répulsive du calorique. En d'autres termes, le nombre : $S = R + p$ est la pression qu'un corps quelconque exercerait par unité de surface sur les parois d'un vase inextensible où il serait exactement renfermé, s'il était possible de suspendre l'action de toutes les forces autres que la chaleur.

J'ai considéré R comme exclusivement fonction de la distance des atomes et du volume inter-atomique $(V - \Psi)$ des corps. Cette conception, les définitions et les propositions qui en découlent ne reposent sur aucune hypothèse concernant la nature des forces et sont correctes en toute hypothèse.

Nous sommes arrivés entre autres, en partant de là, à une loi générale $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ qui est, par rapport à tous les corps possibles, ce qu'est la Loi de Mariotte et de Gay-Lussac par rapport à un gaz parfait.

J'ai averti cependant, expressément, que pour faire une application directe de cette loi, il faut supposer que R est une somme de forme homogène. Nous allons maintenant discuter la nature de R, chercher ce qui résulte de sa non-homogénéité, et trouver des méthodes générales pour déterminer sa valeur, montrer dans quelles limites la supposition $R = \varphi V$ est correcte, etc.

§ I.

FORME ET NATURE DE LA FONCTION R.

Si dans un corps homogène quelconque nous désignons par x, x', x'', x''', les distances des centres de gravité des atomes considérés par paire, et par X, X', X'', X''', les sommes variables des intensités des forces qui tendent à rapprocher les uns des autres, ces centres de gravité et qui ainsi font équilibre au calorique, le travail interne positif ou négatif qui se produira dans le corps par une variation des distances x, x', x'', x''', aura pour expression :

$$\Phi = (\pm \int X\, dx \pm \int X'\, dx' \pm \int X''\, dx'' \ldots .)$$

et la chaleur consommée ou produite, aura pour valeur :

$$q = A\,\Phi$$

Dans tous les chapitres précédents, nous avons posé, non seulement $\Phi = \int R\, dv$, mais encore :

$$dv = \alpha\,(dx + dx' + dx'' \ldots .)$$

La supposition $\Phi = R \int dv$ est correcte en toute hypothèse, car nous pouvons toujours concevoir une somme unique qui réponde à la moyenne élémentaire de toutes les sommes partielles X, X', X'', et une variation de volume dv telle qu'on ait $\int R\, dv = \Phi$, et nous créons alors un corps idéal qui, dans sa totalité, équivaut au corps réel. Mais la seconde supposition, ou :

$$dv = \alpha\,(dx + dx' + dx'')$$

n'est pas nécessairement juste, et il se peut très bien que x, x', x'' varient de telle sorte que v reste constant.

Mais, il est clair alors que la comparaison bien faite entre les propriétés du corps idéal et du corps réel nous amènera à décomposer expérimentalement R en ses facteurs et à distinguer entre elles les actions des diverses forces dont les intensités sont X, X', X'', aux distances x, x', x''.

En un mot, les différences que nous trouverons ainsi entre le corps idéal et le corps réel, nous feront connaître certains phénomènes internes auxquels nous essayerions vainement de parvenir

par toute autre voie. Mais ce que je dis ici de la comparaison entre :

$$\int R\,dv \text{ et } \left(\int X dx \pm \int X'\,dx' \pm \int X''\,dx'' \ldots\right)$$

et de la décomposition du terme R peut se dire à son tour de la décomposition des termes X, X', X''.... eux-mêmes, x, x', x'', x'''.... désignant la distance des centres de gravité des atomes considérés par paire. La somme entre parenthèse reste correcte tant que ces distances sont très grandes par rapport aux dimensions des atomes, tant qu'on peut, par conséquent, faire abstraction de la *forme des atomes* et rapporter à leurs centres géométriques les points d'application des diverses forces. Il cesse d'en être ainsi dans le cas contraire et il se peut alors très bien qu'il se fasse une somme positive ou négative de travail interne, même pour $dx=o$, $dx'=o$, $dx''=o$, et par le seul fait du mouvement des atomes autour de leur propre centre de gravité. Dans ce cas, la somme élémentaire $(\int X\,dx + \int X'dx' + \int X''\,dx'' + \ldots)$ répond elle-même à un corps idéal et sa comparaison avec la réalité des phénomènes nous permettra de juger de la forme, de la position de l'atome par rapport à lui-même.

A peine ai-je besoin d'ajouter que je ne fais ici qu'esquisser ce que les progrès de la physique nous promettent pour l'avenir. Mais en ce sens général du moins, l'esquisse est-elle rigoureusement correcte, et déjà pouvons-nous constater expérimentalement qu'elle repose sur des faits positifs.

Nous avons déjà reconnu (page 333) qu'il s'opère un travail interne dans la vapeur d'eau, par exemple, qu'on échauffe à volume constant; que pour le cas particulier ce travail est *négatif* et qu'il développe de la chaleur; qu'il faut par suite moins que $K\,(t_1 - t_0)^{cal.}$ pour porter de t_0 à t_1, une masse donnée de vapeur. Il est donc probable que pendant l'échauffement à volume constant, bien que les centres de gravité des molécules $(O + 2H)$ restent équidistants, les atomes O et H de chaque molécule se rapprochent du centre de gravité commun. Pour que ce phénomène puisse avoir lieu, il suffit que l'intensité de l'attraction due à l'affinité chimique, que j'appel-

lerai R_a procède suivant une autre loi quant aux distances des atomes, que l'attraction générale que j'appellerai R_g. La chaleur totale à fournir à la vapeur pour l'échauffer de t_0 à t_1 à volume constant, a alors pour expression :

$$q = K(t_1 - t_0) + \left(A \int \varphi \frac{Y}{x} \cdot dx - A \int \varphi_1 \frac{Y}{Y - Y} \right) dx \Big)$$

Y étant la distance moyenne des centres de gravité des molécules, et x celles des atomes d'une molécule au même centre.

Lorsqu'on disposera pour θ de valeurs expérimentales encore beaucoup plus rigoureu ses, que celles que j'ai pu obtenir, et lorsqu'on aura établi la valeur θ pour une série de changements de volume u_0, u_0', u_0'', à u_2, on pourra donc évaluer non seulement la valeur absolue de R_a et R_g pour tel cas particulier, mais encore la forme empirique des fonctions :

$$R = \varphi \left(\frac{Y}{Y - x} \right) \text{ et } \varphi' \left(\frac{Y}{x} \right) = R_a$$

Ce que je dis ici demeure vrai en toute hypothèse sur la nature des diverses forces X, X', X'', et sur celle du calorique lui-même : quand on ferait de ce dernier un simple mode de mouvement des atomes matériels, il n'y aurait que les noms des termes à changer et non les termes algébriques eux-mêmes.

L'eau à l'approche de son point de solidification nous fournit un exemple frappant de ce que j'ai dit quant à la position relative des atomes dans chaque molécule.

Au-dessous de + 4° ce liquide commence à se dilater, et il continue jusqu'à — 10° lorsqu'on parvient à l'empêcher de geler (Despretz). Que ce passe-t-il ici ? S'agit-il d'une anomalie ou même d'un paradoxe, comme on l'a si souvent dit ? Existe-t-il des corps qui se dilatent par le refroidissement ?

En aucune façon. En raison de la forme des molécules ($O H^2$) et du point d'application des forces qui les sollicitent les unes vers les autres, il arrive ici qu'un atome d'un groupe se rapproche plus de celui d'un atome d'un groupe voisin que ne le font les autres atomes

du même groupe par rapport à leurs semblables. Ces molécules tournent donc sur elles-mêmes, leurs atomes prennent peu-à-peu des positions symétriques, et il résulte de là que leurs centres de gravité, au lieu de se rapprocher, s'éloignent : le volume apparent du corps s'accroît par conséquent au lieu de diminuer, bien qu'il y ait un rapprochement continuel entre les atomes de deux molécules distinctes. Ce rapprochement donne lieu à un travail négatif : il produit de la chaleur; l'écartement du centre de gravité donne lieu à un travail positif interne et externe, et il coûte de la chaleur. Il est bien évident que si à l'aide d'expériences d'une précision parfaite, nous savions déterminer la quantité :

$$q = \mathrm{K}\,(t_1 - t_0) \pm \mathrm{A} \int \mathrm{X}\, dx \pm \mathrm{A} \int \mathrm{X}'\, dx'$$

de chaleur soustraite et le changement de volume apparent qui répond à chaque abaissement $(t_1 - t_0)$ de température, nous pourrions déterminer et l'intensité de X et de X' et la valeur de x et de x'.

Je le répète, tout ceci est l'avenir de la science expérimentale; et nous sommes encore bien loin du but; mais celui-ci n'en est pas moins clairement marqué. Nous allons reconnaître en effet que l'on a toujours, à très peu près :

$$\mathrm{R}\, dv = (\mathrm{X}\, dx + \mathrm{X}'\, dx' + \mathrm{X}''\, dx'' \ldots .)$$
$$dv = \alpha\, (dx + dx' + dx'' \ldots .)$$

et par conséquent les différences que l'expérience nous révèlera entre la réalité des phénomènes et les résultats de la loi $\left(\frac{\Theta}{\mathrm{T}}\right)$ pourront être traitées isolément comme de simples perturbations d'une loi correcte en elle-même. On pourra, en un mot, procéder ici comme les astronomes l'ont fait à l'égard des perturbations qui résultent de l'action réciproque des planètes, de leur non-sphéricité parfaite, etc.

Regardons d'abord R comme une somme homogène, et puis voyons de combien cette supposition s'écarte de la réalité, et dans quels cas elle s'en écarte.

§ II.

MÉTHODES GÉNÉRALES POUR DÉTERMINER R ET Ψ.

Corps solides. La quantité Q de chalenr nécessaire pour porter de t_0 à t_1, l'unité de poids d'un corps est :

$$Q = K(t_1 - t_0) + A\lambda + A p_0 (V_1 - V_0)$$

Mais nous pouvons écrire, d'après ce qui vient d'être dit :

$$A\lambda = \int R\, dv$$

et en différentiant l'équation précédente, elle devient par suite :

$$dQ = K\, dt + A(R + p)\, dv$$

d'où :

$$\left(\frac{dQ}{dt} - K\right) = A(R + p)\frac{dv}{dt}$$

Si nous connaissons d'un autre côté par voie expérimentale la loi empirique de dilatation d'un corps en fonction de la température, ou : $v = \varphi t$; il vient : $\frac{dv}{dt} = \varphi_1 t$

d'où :

$$p + R = \varepsilon\left(\frac{dQ}{dt} - K\right)\frac{1}{\varphi_1 t}$$

Une fois $(p + R)$ connu, pour deux valeurs de T et de V, notre loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ nous donne :

$$(p_1 + R_1) = (p_0 + R_0)\left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right)\frac{T_1}{T_0} \qquad (p+R)$$

d'où :

$$\Psi = \frac{(p_0 + R_0)\, V_0 T_1 - (p_1 + R_1)\, V_1 T_0}{(p_0 + R_0)\, T_1 - (p_1 + R_1)\, T_0} \qquad (\Psi)$$

L'emploi de nos deux équations $(R + p)$ et (Ψ) suppose connues les lois empiriques de variation de la capacité calorifique vulgaire et du coefficient de dilatation en fonction de t. Or ces deux genres de loi n'ont à ma connaissance été déterminées encore pour aucun corps solide.

Corps liquides. La méthode à suivre pour déterminer R est la même que pour les solides. Il en est de même de Ψ : toutefois ici,

nous pouvons arriver au but par une autre voie, et les résultats obtenus nous conduisent à des conclusions des plus importantes.

Supposons connus R_o et R_1 pour un liquide t_o et pour sa vapeur saturée à t_o. Nous avons ici : $T_1 = T_o$, et notre formule ci-dessus devient :

$$\Psi = \frac{(R_o + p_o)\, w_o - (R_1 + p_o)\, e_o}{R_o - R_1}$$

Pour les liquides, nous possédons déjà des données expérimentales plus étendues que pour les solides. En effet, d'une part M. Regnault nous a fait connaître pour un bon nombre de ces corps, l'accroissement de la capacité vulgaire avec la température ; et d'autre part, M. Pierre a établi de même l'accroissement du volume de beaucoup de liquides, en fonction de la température.

Parmi les liquides, je choisis, comme exemple, celui de tous qui a été le mieux étudié, et je suis obligé d'ajouter, le seul qui ait été assez bien étudié pour se prêter aux recherches qui font l'objet de ce paragraphe[1].

D'après M. Regnault, on a :

$$q = t + 0{,}00002\, t^2 + 0{,}0000003\, t^3$$

pour la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer l'eau à partir de 0 jusqu'à t. Il vient donc :

$$\left(\frac{dQ}{dt} - K\right) = (1 + 0{,}00004\, t + 0{,}0000009\, t^2 - 0{,}4)$$
$$= (0{,}6 + 0{,}00004\, t + 0{,}0000009\, t^2)$$

D'autre part, Despretz a dressé avec soin une table qui indique de — 10° à 100° les variations de volume de l'eau pour 1° de changement de température. Au lieu de nous servir de cette table pour déterminer une loi empirique donnant $\frac{dw}{dt}$ nous pouvons substituer à dw la valeur moyenne $\frac{(\Delta w + \Delta w_1)}{2}$ de deux différences finies très petites Δw et Δw_1

La table de Despretz nous donne pour exemple :

1. Voyez la note qui suit ce Livre cinquième.

$w_o = 0{,}00101647$ à 59° $\qquad \Delta w = 0{,}00000051$

$w_o = 0{,}00101698$ à 60°

$w_o = 0{,}00101752$ à 61° $\qquad \Delta w_1 = 0{,}00000054$

On a donc très sensiblement pour 60° : $\Delta w \frac{1}{2}$ (0,00000105) ou :

$$\frac{dw}{dt} = 0^{m.3},000000525$$

En partant de là, on trouve qu'à 60°, on a :

$$(R+p)^{at.} = \frac{425}{10333}\left(\frac{0{,}6 + 0{,}00004.60 + 0{,}0000009.3600}{0{,}000000525}\right) = 47448^{at.}$$

Pour 100° on trouverait de même :

$$(R+1) = 27110^{at.},65$$

On voit quelles pressions colossales représente l'attraction moléculaire, même dans un liquide. Ces valeurs de $(R+p)$ nous permettent maintenant de trouver celle de Ψ.

Le volume spécifique de l'eau à 100° est, d'après Despretz: $0^{m.3},001043018$. Le volume de la vapeur à 100° est $1^{m.3},6553643$; dans cette vapeur, on a sensiblement : $R+1 = 1^{at.},0644$. Nous avons donc :

$$\Psi = \frac{27110{,}65.0{,}001043018 - 1{,}6553462.1{,}0644}{27110{,}65 - 0{,}0644} = 0{,}00097816$$

En prenant de même les valeurs de $(R_o + p_o)$, $(R_1 + p_o)$, w_o et c_o qui répondent à 60°, on trouve :

$$\Psi = 0^{m.3},0009838$$

valeur très peu différente de la précédente.

A peine ai-je besoin de dire que les nombres trouvés ici pour Ψ_o et pour $(R+p_o)$ ne doivent être considérés, même au cas particulier de l'eau, que comme de premières approximations. Mais du moins voit-on très clairement quelles sont les données nécessaires pour arriver sûrement au but. Il faut que l'observation nous fournisse rigoureusement, de degré en degré, l'accroissement de volume d'un corps et la quantité totale de chaleur nécessaire pour cet accroissement, à une pression externe connue.

CORPS GAZEUX. On se rappelle par quelle méthode nous sommes arrivés à connaître R dans la vapeur d'eau, à toute pression et à toute température. Nous allons suivre un chemin très différent pour arriver absolument au même but quant à la vapeur saturée d'un liquide quelconque, dont l'observation a fait connaître la capacité vulgaire, la chaleur totale d'évaporation et la variation des tensions en fonction de la température.

La quantité Q de chaleur nécessaire pour porter de 0° à t_0 l'unité de poids d'un liquide soumis à la pression constante p_0, et pour l'évaporer à cette température, est :

$$Q = K t_0 + A p_0 u_0 + A \rho_0$$

En remplaçant ρ_0 par sa valeur approximative $\int R\,du$ et en différentiant, il vient :

$$dQ = K dt + A\left((p du + u dp) + R du\right)$$

d'où :

$$\frac{dQ}{dt} - K - Au\,\frac{dp}{dt} = A(R + p)\,\frac{du}{dt}$$

Mais nous savons (page 124) que :

$$Au = \frac{r}{T\frac{dp}{dt}}$$

il en résulte :

$$\frac{dQ}{dt} - K - \frac{r}{T} = A(R + p)\,d.\left(\frac{r}{T dp : dt}\right) : dt$$

ce qui donne, en exécutant la différentiation et faisant $\frac{dp}{dt} = \alpha$:

$$\frac{dQ}{dt} - K - \frac{r}{T} = (R + p)\frac{r}{T\alpha}\left(\frac{dr}{r} - \frac{dT}{T} - \frac{d\alpha}{\alpha}\right)$$

ou en remplaçant $\frac{r}{T\alpha}$ par sa valeur Au et remarquant que $dt = dT$:

$$R + p = \frac{p\left(\frac{dQ}{dt} - K - \frac{r}{T}\right)}{Apu\left(\frac{dr}{r dt} - \frac{1}{T} - \frac{d\alpha}{\alpha dt}\right)}$$

Pour tous les liquides dont s'est occupé M. Regnault, nous connaissons la forme (*empirique*) des fonctions :

$$r = \varphi t \qquad Q = \varphi_1 t \qquad \alpha = \frac{dp}{dt} = \varphi_2 t$$

par conséquent pour tous ces liquides, nous pouvons déterminer la valeur de R à telles et telles températures et pressions voulues.

Si nous appliquons cette équation générale à la vapeur de l'éther sulfurique à 100° et à 6$^{at.}$,5175 par exemple, et si, pour cela, à la place de $\frac{r}{T}$ · Apu, $\frac{dr}{r}$ · $\frac{1}{T}$ · $\frac{d\alpha}{\alpha}$ · K, nous mettons les valeurs convenables, nous trouvons que la pression interne s'élève à la valeur considérable de 3$^{at.}$,0, pour le sulfure de carbone. On trouve à 4$^{at.}$,375 et à 100°, R = 1$^{at.}$,472. Ces nombres ne doivent être pris que comme des approximations assez grossières, en raison de la grande incertitude qui règne sur la vraie valeur de r, α et par suite Apu à la température déjà relativement élevée de 100° ; et ce que je dis au sujet de l'éther et du sulfure de carbone, s'étend à la plupart des autres vapeurs étudiées jusqu'ici. Toutefois si, comme il est probable, il y a une erreur, elle est en moins et non en plus ; et pour le sulfure, par exemple, R est certainement plus élevé que 1$^{at.}$,472 dans les conditions indiquées.

Pour le cas particulier de la vapeur d'eau, les résultats auxquels on arrive par la voie précédente ont un caractère d'exactitude beaucoup plus satisfaisant, puisque ce corps a été étudié, sous plusieurs faces, tout-à-fait à fond. Déjà, pour cette vapeur, notre formule générale se simplifie considérablement sans perdre en rien de sa justesse.

Nous avons en effet pour cette vapeur :

$$Apu = \text{B log. nat.} \left(\frac{\text{T}}{100}\right)$$

équation déjà très approximative, si, avec Zeuner, nous faisons B = const., mais tout-à-fait rigoureuse si nous faisons de B une variable et si, à chaque température, nous posons sa valeur exacte

donnée par le tableau I. Regardons d'abord B comme constant et différentions. Il vient :

$$Ap\frac{du}{dt} + Au\frac{dp}{dt} = B\frac{1}{T}$$

d'où :

$$\frac{Adu}{dt} = \frac{1}{p}\left(\frac{B}{T} - Au\frac{dp}{d}\right)$$

Mettant à la place de $Au\frac{dp}{dt}$ sa valeur $\frac{r}{T}$, on a :

$$A\frac{du}{dt} = \frac{1}{p}\left(\frac{B}{T} - \frac{r}{T}\right)$$

et par conséquent :

$$\frac{dQ}{dt} - K - \frac{r}{T} = (R+p)\ (B-r)\frac{1}{pT}$$

d'où il résulte :

$$R+p = \frac{\left(\frac{dQ}{dt} - K - \frac{r}{T}\right)pT}{B-r}$$

Écrivant pour $\frac{dQ}{dt}$ et K leurs valeurs 0,305 et 0,4, on a enfin :

$$R = \frac{p\,(0{,}095\,T + B)}{r - B}$$

et si à la place de B nous mettons la valeur exacte qui répond à T, l'équation précédente nous donne des résultats tout-à-fait exacts.

En posant $T = (272{,}85 + 240) = 512{,}85$, nous avons $r = 434{,}4008$, $B = 29{,}98254$, $p = 32^{at},859456$, ce qui donne :

$$R = 6^{at},395$$

valeur qui est très rapprochée de celle du tableau I (col. R) trouvée par une voie tout-à-fait différente.

Si, à l'aide de l'équation si simple qui précède, on détermine la valeur de R pour plusieurs pressions et températures, et si l'on compare ensuite les nombres obtenus ainsi avec ceux de la colonne R du tableau I, on remarque que les premiers deviennent de plus en plus grands par rapport aux seconds. Ainsi, nous avons pour 1^{at} et 100°, $(R+1) = 1{,}13$, tandis que notre tableau donne $1^{at},0644$.

Cependant les différences ne deviennent jamais excessives, et la ressemblance des nombres obtenus par deux méthodes aussi différentes que celles que je viens d'indiquer et celle qui m'a servi dans le Chapitre III du Livre troisième, nous montre de la manière la plus positive que le principe sur lequel reposent les équations est correct, mais que les résultats donnés par les deux méthodes ne sont pas rigoureusement semblables par suite de circonstances accessoires.

En ce qui concerne les vapeurs et les gaz, nous disposons encore d'une autre méthode pour déterminer R. Elle est beaucoup plus générale et conduit d'ailleurs à des résultats extrêmement remarquables. Je vais donc la développer comme il convient.

La loi de Dulong et Petit nous apprend que la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier d'un degré la température de l'unité de poids d'un corps dépend exclusivement du nombre d'atomes que représente cette unité. Mais à une variation d'un degré de température répond nécessairement et rigoureusement une variation proportionnelle de la pression totale que supporte le corps : pression externe, s'il s'agit d'un gaz parfait ($R=0$), pression interne et externe s'il s'agit d'un corps quelconque. Il suit de là que :

« La pression totale que représente l'action du calorique dans un « corps est elle-même exclusivement proportionnelle au nombre « d'atomes que représente l'unité de poids de ce corps, et inversé« ment proportionnelle au poids atomique : *Pourvu que la distance « des atomes soit telle qu'on puisse considérer leur volume total* Ψ « *comme nul, par rapport au volume apparent* V *du corps.* »

Cette dernière condition est formelle, et la proposition précédente, par suite, ne peut s'appliquer correctement qu'aux gaz et aux vapeurs. Traduisons-la algébriquement et voyons en les conséquences.

Soient E_0, E_1, les équivalents chimiques de deux corps simples ou composés quelconques, n_0, n_1 le nombre d'atomes qu'ils représentent, δ_0, δ_1 les poids de l'unité de volume. Il résulte de notre proposition, qu'à égalité de température et de pression totale, on a, pour ces deux corps (dans la condition $\Psi : V = o$) :

$$\frac{\delta_0 n_0}{E_0} = \frac{\delta_1 n_1}{E_1} = \text{const.}$$

Pour l'azote et l'hydrogène à 0° et à 0^m,76, nous avons très sensiblement $(p+R) = p_0 = 1^{at.}$ et $\Psi : V \doteq o$. Nous avons aussi, à 0° et à 0^m,76 ou 1$^{at.}$:

Pour l'azote $\delta_0 = 1^k,256167$ $E_0 = 87^k,5$ $n_0 = 1$

Pour l'hydrogène $\delta_0 = 0^k,089578$ $E_0 = 6^k,25$ $n_0 = 1$

Le premier donne donc :

$$\frac{1{,}256167}{87{,}5} \cdot 1 = 0{,}0143562$$

le second donne :

$$\frac{0{,}089578}{6{,}25} \cdot 1 = 0{,}0143325$$

et comme il devait en être, ces nombres sont presque égaux. Admettons comme correct le premier. Il résulte de notre proposition :

$$\delta_1 = 0{,}0143325 \frac{E_1}{n_1}$$

pour le poids du mètre cube d'un corps quelconque à 0° et à 1$^{at.}$ de pression totale. A une autre pression p_0, et à une température t_0, l'hydrogène nous eût donné :

$$\frac{0{,}089678\, p_0}{6{,}25\,(1+0{,}0036513\, t_0)} = \frac{0{,}0143325\, p_0}{(1+0{,}0036613\, t_0)}$$

A une même température t_0 et à une même pression totale $(p_0 + R_0)$ on a donc :

$$\delta = \frac{E}{n}\left(\frac{0{,}0143325\, p_0}{1+0{,}0036613\, t_0}\right) \qquad (\delta)$$

pour tout autre gaz ou vapeur.

Si donc, à la pression externe p_0 et à la température t_0 la densité Δ du corps, *trouvée expérimentalement*, diffère de δ, c'est : 1°. soit parce que le gaz est en réalité soumis à une pression $(p_0 + R_0)$ et non à p_0 seulement; 2°. soit parceque le nombre n_0 d'atomes admis doit être ici modifié.

Et il vient pour le premier cas :

$$\frac{\Delta}{\delta} = \left(\frac{p_0 + R_0}{p_0}\right)$$

ou :

$$\frac{p_0 + R_0}{p_0} = \frac{\Delta n_0 (1 + 0{,}0036613\, t_0)}{0{,}0143325\, Ep_0}$$

d'où :

$$R = \frac{\Delta n (1 + 0{,}0036613\, t)}{0{,}0143325\, E} - p$$

Et pour le second cas, si le nombre n n'est pas convenable, il faut lui substituer un autre nombre. Nous allons voir immédiatement par quelques exemples qu'il est toujours facile de savoir à quoi s'en tenir à cet égard.

1°. Pour le chlore à 0° et à $0^m{,}76 = 1^{at.}$, on a, d'après Gay-Lussac et Thénard, $\Delta = 3^k{,}2088$. L'équivalent chimique de ce corps est 442,66 et l'on a $n = 2$. L'équation (δ) donne (puisque $p = 1$ et $t = 0°$) :

$$\delta = \frac{442{,}66}{2} \cdot 0{,}0143325 = 3^k{,}1722$$

Cette densité est si rapprochée de 3,2088, que nous ne pouvons attribuer la différence qu'à l'intervention de l'inconnue R ; et l'on a dès lors :

$$R = \frac{3{,}2088}{3{,}1722} - 1 = 0^{at.}{,}01154$$

pour expression correcte de la pression interne à 0° et à $0^m{,}76$, ou $1^{at.}$ de pression externe.

Pour l'acide chlorhydrique, nous trouverions de même :

$$R = 0^{at.}{,}0064$$

Occupons-nous de la vapeur du sulfure de carbone à 100°.

On a ici $n = 3$, $E = 477{,}32$. Il vient donc pour la densité de la vapeur de sulfure à 100° et à $(p + R) = 1^{at.}$:

$$\frac{477{,}32}{3} \cdot \frac{0{,}0143325}{1 + 0{,}0036613.100} = 1^k{,}669238$$

D'après une série d'expériences que j'ai faites, on a :

$\Delta = 10^k{,}7739$ à $3^{at.}{,}9829$ et à 100°
$\Delta = 7^k{,}7820$ à $2^{at.}{,}9829$ et à »
$\Delta = 5^k{,}3268$ à $1^{at.}{,}9829$ et à »

Ces densités divisées par δ nous donnent :

$$R = (6^{at.},4544 - 3,9829) = 2^{at.},4714$$
$$R = (4^{at.},6620 - 2,9829) = 1^{at.},6791$$
$$R = (3^{at.},1910 - 1,9829) = 1^{at.},2091$$

D'après une série d'expériences que j'ai faites, on a pour la même vapeur prise à $0^m,733$ du baromètre, soit à $0^{at.},96447$

$$\Delta = 2^k,7186 \quad \text{à} \quad 64°,2$$
$$\Delta = 1,7739 \quad \text{à} \quad 217°$$

La valeur de δ est ici :

$$\text{à } 64°,2 \qquad \delta = \frac{477,32}{3} \cdot \frac{0,0143325}{1 + 0,00366143.64,2} = 1^k,8462$$

et :

$$\text{à } 217° \qquad \delta = \frac{477,32}{3} \cdot \frac{0,0143325}{1 + 0,0036613.217} = 1^k,27077$$

Divisant les deux valeurs de Δ par celles de δ qui leur correspondent, et retranchant $0^{at.},96447$ du quotient, on a :

$$R = 0^{at.},4896 \quad \text{à} \quad 64°,2$$
$$R = 0^{at.},413 \quad \text{à} \quad 217°$$

On voit, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, que R diminue rapidement avec l'accroissement du volume : mais que sa valeur est, en somme, toujours très élevée comparativement à celle qu'on trouve pour les gaz.

Prenons maintenant des exemples où, évidemment, il faut substituer à n une autre valeur.

Pour l'acide carbonique, on a : $E = 275$, et $n = 3$ d'après la formule CO^2, il vient par suite :

$$\delta = \frac{275}{3} \cdot 0,143325 = 1^k,3138$$

Ce nombre diffère tellement de la densité expérimentale $1^k,9805$, que nous devons le rejeter. Posons $n = 2$; il vient alors :

$$\delta = 1^k,9707$$

d'où :

$$R = \frac{1,9805}{1,97072} - 1 = 0^{at.},0049$$

pour valeur correcte de R.

C'est en partant de ces données et du tableau dressé par M. Regnault (Tome XXI, *Mémoires de l'Académie des sciences*, p. 425), que j'ai calculé les valeurs de R que donne, pour l'acide carbonique, la petite table suivante. La colonne Δ indique le poids du mètre cube de ce gaz à 0° et à 1$^{m.}$,3158.

Δ	$p+R$	p	R
2^k,6384	1$^{m.}$,3388	1$^{m.}$,3158	0$^{m.}$,023
10 ,5535	5 ,3551	5 ,1281	0 ,227
18 ,4686	9 ,3715	8 ,7366	0 ,6349
26 ,3837	13 ,3879	12 ,1397	1 ,2482
34 ,2989	17 ,4042	15 ,3361	2 ,0681
42 ,2140	21 ,4206	18 ,3238	3 ,0968
50 ,1291	25 ,4370	21 ,1018	4 ,3352

Prenons un autre exemple.

Pour la vapeur d'eau à 1$^{m.}$ et à 100°, on a E = 112,5, et $n=3$, selon la formule OH^2 ; d'où il résulte :

$$\delta = \frac{112,3}{3} \cdot \frac{0,0143325}{1,36613} = 0^k,3934$$

La densité expérimentale Δ, à $(1^{m.}+R)$ est $\dfrac{1}{1,65536}$ ou 0^k,604096. Le nombre δ diffère encore trop évidemment de Δ pour que $n=3$ puisse être juste. Posons $n=2$ et il vient $\delta=0^k,5902292$; d'où R = 0$^{m.}$,024. Ce nombre est beaucoup plus approché du nombre correct 0$^{m.}$,0644 que nous avons adopté : s'il en diffère, c'est parce que $e_0 = 1^{m.3}$,655 est probablement un peu trop fort.

Les cas où il faut modifier n sont, comme on remarque toujours et précisément, *ceux où pendant la combinaison chimique il s'opère une contraction.*

Il n'y a donc aucune hésitation possible sur la vraie valeur à prendre pour n dans notre équation générale : *il faut y substituer le nombre de volumes que représente la combinaison*, nombre que je désignerai par N.

La méthode que je viens d'indiquer pour déterminer R est tout-à

fait générale et des plus faciles à bien employer. L'exactitude des résultats qu'elle donne dépend visiblement de deux choses seulement: 1°. de la rigueur avec laquelle a été établie la valeur expérimentale de Δ, à une température et à une pression connues; 2°. de la connaissance exacte du nombre N de *molécules* que représente une combinaison, quant il s'agit d'un gaz ou d'une vapeur composée. Je ferai cependant remarquer de plus que quand il s'agit de vapeurs très denses comme celle du sulfure de carbone, de l'éther, etc., l'omission du terme Ψ, ou *volume atomique,* conduit déjà nécessairement à une erreur notable. Il est facile, et en même temps très important, de faire voir en quel sens porte l'erreur. Supposons un gaz dans lequel R soit absolument nul, mais dans lequel Ψ ait une valeur notable par rapport au volume apparent. A égalité de température, la pression externe et unique de ce gaz aura pour expression:

$$p = P_o \left(\frac{V_o - \Psi}{v - \Psi}\right)$$

Si l'on fait diminuer v de beaucoup au-dessous de V_o, il est évident que p semblera croître beaucoup plus rapidement que ne l'indique l'ancienne loi de Mariotte ou :

$$p' = P_o \frac{V_o}{v}$$

et l'on pourrait par suite au premier abord être tenté de croire que R, loin d'être nul dans ce gaz, y a une *valeur négative* et répond à *une force répulsive.*

L'omission du terme Ψ fausse donc toujours en moins les valeurs qu'on trouve pour R, quelle que puisse être la méthode qu'on suive pour déterminer cette somme.

Cette remarque s'applique certainement déjà aux vapeurs de l'éther, du sulfure de carbone, à l'acide carbonique, etc.

L'ensemble des faits que j'ai exposés dans ce paragraphe est, je pense, de nature à intéresser les chimistes et les physiciens, et les conséquences qui en découlent pour ainsi dire d'elles-mêmes sont frappantes.

Il est manifeste maintenant qu'une même loi commune relie, pour

tous les corps, la température, la pression totale et le volume, mais il est visible aussi que cette loi est troublée par suite de la non-homogénéité complète du terme R. J'ai indiqué plusieurs méthodes pour déterminer R, notamment pour la vapeur d'eau ; à l'aide de chacune d'elles on trouve dans les mêmes conditions physiques du corps, des valeurs légèrement différentes. On pourrait être porté à attribuer ces divergences en entier aux défectuosités des nombres expérimentaux qui entrent dans les calculs ou à un vice des méthodes mêmes ; mais ce serait là une fausse conclusion.

Si l'on y regarde de près, on reconnaît aisément que chacune de ces méthodes part d'un point de vue distinct et spécial, et que, par suite, les composantes du nombre complexe R doivent, pour chaque méthode, se manifester d'une manière spéciale aussi.

2°. Toutes choses égales, la pression totale d'un corps dépend directement du nombre des atomes présents. Mais nous retrouvons ici un phénomène analogue à celui que nous avons déjà observé dans l'étude de la capacité calorifique absolue, c'est-à-dire qu'il arrive dans bien des cas qu'un ou plusieurs atomes *semblent se combiner* de manière à en *simuler* un seul. Mais ce phénomène ne coïncide pas avec l'autre, c'est-à-dire que tel corps qui représente n_0 en atomes, quant à la pression, peut en représenter n_1 quant à la capacité absolue.

3°. Ce genre de phénomènes persévère sous quelque état que soit le corps. Ainsi la *capacité absolue* de l'eau, par exemple, suppose *trois atomes* dans la glace tout comme dans la vapeur aqueuse : et il est facile de s'assurer que la *pression totale* suppose seulement deux atomes dans l'eau aussi bien que dans sa vapeur.

4°. De même qu'à l'aide d'une détermination exacte de Δ et de N nous pouvons arriver à connaître R dans une vapeur quelconque, de même aussi, si, par une autre méthode, nous déterminons d'abord R, l'équation ci-dessus nous permettra de trouver N, c'est-à-dire le nombre réel de *molécules* que représente une combinaison chimique.

En somme, on voit encore, sous une forme nouvelle, l'intérêt scientifique qui s'attache à des déterminations correctes des volumes spécifiques des diverses vapeurs à des pressions et à des températures variées. En ce sens, le troisième volume des travaux de M. Regnault viendra certainement fournir de précieux éléments à l'étude de la constitution interne des gaz et des vapeurs.

§ III.

CONSÉQUENCES PRINCIPALES DE LA LOI $\frac{\Theta}{T}$ SUPPOSÉE APPLICABLE EN EN TOUS CAS IMMÉDIATEMENT.

L'équation :

$$p_1 + R_1 = (p_0 + R_0)\frac{T_1}{T_0}\left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right) \qquad \left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

convenablement discutée, rend admirablement compte d'une foule de faits sur lesquels on passe en physique, ou qu'on présente comme inexplicables, ou qu'on accepte comme de simples faits en dehors de toute interprétation.

I. On a coutume de dire que les corps liquides et solides sont en quelque sorte *incompressibles,* c'est-à-dire que des changements de pression externe très considérables ne modifient que très peu leur volume, et qu'un changement de température produit une dilatation à laquelle rien ne peut résister. Et l'on présente ces faits comme une *propriété* de ces corps. Voyons d'où dérive celle-ci.

Nous savons que dans l'eau à 100°, la pression interne s'élève à près de 27110^{at}. En d'autres termes que si $1^{m.3}$ de cette eau était renfermé dans un cube inextensible, et si l'attraction interne venait à cesser sans supposer toutefois une décomposition chimique, le liquide exercerait sur les six faces de 1^{m2} l'énorme pression de 27000^{at} soit 270000000^{k}. A 50° cette pression s'élève a 56644^{at}. A 100° le volume apparent de l'eau est $0^{m.3}$,00104315 ; à 50°, il est 0,00101425. Cherchons quelle pression exercerait l'eau sur un vase inextensible, si l'on portait sa température de 50° ou T = 322,85, à 100° ou T = 372,85. Il vient :

$$56644.\frac{373}{323}=65416$$

d'où :

$$p=65416-56644=8772^{at.}$$

c'est-à-dire que la pression externe passerait de $1^{at.}$ à $8772^{at.}$. C'est aussi la pression qu'il faudrait exercer sur l'eau à 100° pour ramener son volume de 0,00104315 à 0,00101425, c'est-à-dire pour le faire varier en apparence de :

$$1-\frac{101425}{104315}\text{ soit } 2,88 \text{ p. } \%$$

seulement.

Et ce que je dis ici de l'eau, sous forme de nombres, s'applique, en principe, à tous les liquides, à tous les solides. Le peu de compressibilité apparente des liquides et des solides dérive, d'une part, de ce qu'en réalité le volume inter-atomique varie considérablement pour de très faibles variations du volume apparent ; et d'autre part, de ce que la pression externe, dont seule nous disposons, s'ajoute de fait à une force interne colossale que nous ne mesurons pas. Ainsi, quand nous augmentons de $1^{at.}$ à $8772^{at.}$ la pression que nous exerçons sur l'eau, nous ne faisons, en réalité, qu'augmenter de $56644^{at.}$ à $65416^{at.}$ la pression totale qui tend à rapprocher les atomes.

La très petite compressibilité des liquides et des solides n'est donc qu'apparente, et en réalité ces corps ne sont ni plus ni moins compressibles que les gaz.

II. Occupons-nous du coefficient de dilatation des corps, soit à pression soit à volume constants. Résolvons l'équation $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ par rapport à p et par rapport à V, et différentions en laissant d'abord $V \doteq V_o =$ const. et puis $p=p_o=$ const. Il vient :

$$\frac{dp}{dt}=(p_o+R_o)\frac{1}{T_o}=\left(\frac{p_o+R_o}{1+\alpha t_o}\right)\alpha$$

et :

$$\frac{dV}{dt}=\frac{(p_o+R_o)(V_o-\Psi)\alpha}{(p_o+R)(1+\alpha t_o)}$$

en posant $T_o=(a+t)=a(1+\alpha t)$ et $\alpha=\frac{1}{a}$.

La première de ces équations nous apprend que la variation de p est proportionnelle à celle de la température et que sa grandeur absolue dépend seulement de l'état actuel du corps que nous échauffons à volume constant.

La seconde, au contraire, nous montre tout aussi clairement que le rapport $\frac{dV}{dt}$ est, hormis un seul cas, une fonction de la température : car, à mesure que T, et par suite V, grandissent, R diminue dans le corps et par conséquent le rapport $\frac{dV}{dt}$ est une *variable* dont la grandeur absolue dépend non seulement des valeurs $(p_o + R_o)$, de $(V_o - \Psi)$ et de t_o, mais encore de celle de V et par suite de celle de T elle-même. Je dis, hormis un seul cas : c'est celui où $R_o = 0$ et $R = 0$, car il vient alors :

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{V_o - \Psi}{1 + \alpha t_o}\right)\alpha$$

ce qui est la loi de Gay-Lussac pour un *gaz parfait*.

En d'autres termes, il est impossible que le volume d'un corps quelconque, autre qu'un gaz excessivement raréfié, varie d'une manière rigoureusement proportionnelle à la température. C'est ce que l'expérience vérifie pleinement. Si la dilatation de certains corps, celle du mercure, par exemple, marche presque parallèlement avec celle de l'air entre 0° et 100°, c'est seulement parce que, entre ces limites de température, le volume du métal croît en réalité fort peu et que R, par suite, varie très peu aussi.

III. Si nous considérons de près notre différentielle $\frac{dV}{dt}$, nous reconnaissons qu'il n'existe, à proprement dire, qu'un seul coefficient de dilatation, et que celui-ci est commun et identique pour tous les corps : c'est α ou $\frac{1}{a}$ ou l'unité divisée par la distance de notre zéro ordinaire au zéro absolu.

Pour les gaz, on a supposé $R = 0$, $\Psi = 0$; d'où il résulte :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V\alpha}{1+\alpha t_0}$$

La valeur absolue de $\frac{dV}{dt}$ dépend de V et de t_0; or personne n'a jamais songé à appeler *coefficient de dilatation* autre chose que le facteur constant α. Il est visible que ce facteur est le même pour tous les corps. Il n'y a donc pas plus de raison d'appeler :

$$\left(\frac{p_0+R_0}{p_0+R}\right)\left(\frac{V_0-\Psi}{1+\alpha t_0}\right)\alpha$$

un coefficient de dilatation quand il s'agit d'un corps liquide ou solide qu'il n'y avait de raison pour appeler $\frac{V\alpha}{1+\alpha t_0}$ coefficient de dilatation, quand il s'agissait d'un gaz. Il n'y a de différences entre ces deux quotients qu'en ce que dans le premier nous ne connaissons expérimentalement et directement ni R_0 ni Ψ et que ces valeurs par conséquent masquent complètement le facteur constant α.

Nous arrivons ici aux mêmes conclusions que quant à la capacité calorifique des corps. De même qu'il n'existe qu'une seule capacité commune à tous les corps à nombre égal d'atomes, de même aussi il n'existe qu'un seul coefficient de dilatation, et ce qu'on appelle communément ainsi n'est qu'un coefficient apparent, un produit d'une constante par des nombres inconnus et variables. Toutefois, la détermination expérimentale de ce coefficient apparent, de même que celle de la capacité calorifique vulgaire est éminemment utile puisque quand nous connaîtrons la valeur réelle de ces deux nombres complexes pour chaque degré de l'échelle thermométrique et pour chaque état d'un corps, nous serons à même de connaître rigoureusement l'emploi qui se fait de la chaleur dans ce corps, et par conséquent, comme je l'ai dit, dans le paragraphe précédent, de connaître le nombre des atomes, la forme des molécules (ou groupe d'atomes) et l'intensité des forces qui agissent soit dans chaque groupe, soit d'un groupe à l'autre.

§ IV.

Je termine ce dernier livre en faisant ressortir à la fois quelques unes des conséquences de l'homogénéité approximative de R, et en même temps de sa non-homogénéité complète.

On a admis pendant longtemps en physique que l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux sont trois formes spécifiquement distinctes que peut affecter un même corps; que ces états dépendent bien de la température des corps, mais que le passage de l'un à l'autre à quelque chose de *soudain* qui fait que les propriétés du corps changent tout d'un coup, que les parties matérielles sortent d'une sphère d'attraction réciproque pour entrer dans une autre, etc. Ce sont là des idées qui doivent être définitivement abandonnées. Si nous désignons par Q la quantité de chaleur qu'il faut, à partir du zéro absolu, pour échauffer un corps de 0 à T_o, pour le fondre, puis pour le porter de T_o à T_1 et l'évaporer, puis pour le porter de T_1 à T_2, nous pouvons en toute hypothèse écrire :

$$Q = K(T_2 - 0) + Ap_o(V_2 - \Psi) + A(A_o + A_1 + A_2 + A_3 + A_4)$$

p_o étant la pression constante à laquelle est soumis le corps, V_2 son volume final, et A_o, A_1, A_2, A_3, A_4, désignant les divers genres de travail interne qui se font de 0 à T_o, puis pendant la fusion, puis de T_o à T_1, puis pendant l'évaporation, et enfin pendant l'échauffement de la vapeur de T_1 à T_2. En toute hypothèse encore, nous pouvons écrire :

$$A_o = \int X\,dx,\ A_1 = \int X'\,dx',\ A_2 = \int X''\,dx'' \ldots.$$

Mais nous avons vu que nous pouvons poser de plus :

$$A_o + A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = \int_{R_o}^{R_4} R\,dv$$

et les résultats généraux que nous avons obtenus, en nous servant de cette intégrale unique, s'approchent tellement de ceux que donne l'expérience sur les divers corps, que nous avons pu en toute certitude conclure que l'intensité de la plupart des forces qui agissent sans cesse dans les corps, et qui font équilibre au calorique, peut se représenter par une résultante unique.

Cette déduction et l'emploi possible des deux intégrales $\int_{R_1}^{R_2} R\,dv$ et $\int_{R_3}^{R_4} R\,dv$ qui répondent aux points de fusion et d'évaporation nous prouvent que les trois états dont est susceptible un corps, ne sont pas du tout des formes *discontinues*, que le passage de l'un à l'autre n'est en aucune façon un saut brusque.

Si nous désignons par Ξ l'intensité répulsive du calorique, et par p la pression externe, nous avons pour les trois états :

$$p_0 = \Xi_0 - R_0 = \Xi_1 - R_1 = \Xi_2 - R_2$$

Mais Ξ et R sont des fonctions des distances des atomes, et par suite du volume, et en toute hypothèse, nous pouvons écrire :

$$p = C\,\varphi\, x - D\,\varphi_1\, x$$
$$p = C\,\varphi'\, x - D\,\varphi_1'\, x$$
$$p = C\,\varphi''\, x - D\,\varphi_1''\, x$$

La possibilité de l'intégrale $\int_{R_0}^{R_4} R\,dv$ nous prouve que les trois fonctions $\varphi_1\, x$, $\varphi_1'\, x$, $\varphi_1''\, x$ sont de même nature et que les états solide, liquide et gazeux résultent simplement de ce qu'il existe trois positions pour lesquelles la différence $(\Xi - R)$ est la même.

Il est, d'après tout ce qui précède, toujours possible de substituer à un corps solide ou liquide, un corps gazeux parfait, mais idéal, dans lequel on suppose $R = o$, mais où l'on pose $p = (p_0 + R)$. La seule différence qu'il y ait entre le corps réel et le corps idéal : 1°. c'est que pendant la fusion et l'évaporation, le premier passe *successivement* et par parties extrêmement petites d'un volume spécifique à un autre, tandis que toute la masse du gaz idéal y passe à la fois; 2°. et que tous les phénomènes de travail interne du premier sont traduits pour le second en travail externe.

Il serait facile d'établir les équations très simples et très élégantes qui reposent sur cette considération ; mais, je me hâte de le dire, les données expérimentales actuelles ne sont pas à beaucoup près assez précises pour nous permettre d'introduire dans ces équations

les constantes et les variables nécessaires pour en tirer un parti utile quelconque[1].

On s'est efforcé jusqu'à présent, tout à fait en vain, de trouver une équation qui pour les vapeurs saturées exprime soit la relation des températures et des pressions, soit celle des températures et des volumes. Il est bien clair qu'une semblable équation, si elle existe, ne peut pas être simple. La pression externe d'une vapeur en effet résulte de la différence qui existe entre l'intensité totale de la répulsion calorifique, et celles des attractions internes, et quand bien même, on arriverait à énoncer celle-ci sous forme simple, la différence serait nécessairement d'une nature complexe.

Un seul fait éminemment probable résulte de toutes les tentatives qu'on a faites jusqu'ici en ce sens. Nous remarquons qu'une formule empirique qui donne des résultats tolérablement exacts pour un liquide, les donne aussi pour tous les autres liquides, quand on y change les constantes. Ainsi la formule la plus approximative quant à l'eau (celle de Biot), est tout aussi approximative pour les autres vapeurs. Il résulte de là que la forme de la fonction :

$$D \varphi x = R$$

est probablement la même pour tous les corps. Mais il serait, je pense, prématuré de vouloir en indiquer la forme dès à présent.

J'ai indiqué déjà sous forme générale dans le paragraphe I ce qu'on pourra tirer de l'étude rigoureuse d'un corps, au point de vue de la capacité calorifique, du coefficient de dilatation, du travail externe et interne rendu, etc. Je n'ai plus que peu de chose à ajouter à ce sujet.

J'ai dit dès l'origine que la pression interne R est égale à la pression externe qu'exercerait un corps homogène sur les parois d'un vase inextensible où il serait renfermé, si, à un instant quelconque, les forces qui tendent à rapprocher les molécules étaient suspendues. De cette seule définition, il résulte que si parmi les forces en action dans le corps, il en est qui sont spécifiques à certains atomes, que

1. Voyez la note à la fin de ce livre.

si chaque atome ne se comporte pas de la même manière à l'égard de tous les autres, la somme R sera fausse et ne pourra être employée directement comme une moyenne générale.

Tel sera le cas de tous les corps *composés*, et pour bien dire de tous les corps, puisque nous ne savons pas d'une manière positive, si ce qu'on a appelé *éléments chimiques* sont réellement des corps simples. Il est évident que par exemple, dans le sulfure de carbone, l'atome de soufre ne se comporte pas vis-à-vis des autres atomes de soufre, comme vis-à-vis de ceux du carbone; bien plus que l'atome du soufre se comporte vis-à-vis de l'atome du carbone de *sa* molécule tout autrement que vis-à-vis tous les *autres* atomes de carbone *de la masse* du corps. Nous commettrions une erreur considérable si, dans ce cas, nous voulions former une somme commune avec la force qui unit le soufre au carbone, et celle qui unit, au cas spécial, les molécules (CS^2) en un corps. Mais dans ce cas nous rendrons à R tout son caractère homogène et rationnel, en laissant subsister et en isolant les forces spécifiquement distinctes en action, en laissant au cas particulier pris comme exemple, la combinaison chimique subsister et en considérant alors chaque molécule, ou groupe d'atomes, comme une unité distincte agissant d'une manière identique sur n'importe quelle autre molécule de même espèce.

C'est là en réalité ce que nous avons fait implicitement d'un bout à l'autre de cet ouvrage, et c'est ce qui nous explique pourquoi partout l'emploi de la somme R a répondu si approximativement aux résultats de l'observation.

Cette méthode de séparer et d'isoler chaque force dans les corps est des plus riches d'avenir, et conduit déjà aujourd'hui à des résultats fort remarquables.

Nous avons vu que dans un très grand nombre de cas, l'atome conserve ses attributs généraux, qu'il soit *libre* ou *combiné*. Ainsi la capacité absolue d'un corps composé est la plupart du temps la même que pour un simple mélange; ainsi la pression d'un gaz composé est aussi fort souvent la même que celle des gaz mêlés.

Dans d'autres cas, au contraire, l'atome, en se combinant avec d'autres dissemblables ou semblables, perd une partie de ses propriétés générales comme centre d'action; le *groupe composé simule alors une unité spécifique*. Ainsi, au point de vue de la capacité absolue, l'hydrogène bi-carboné représente 10 atomes et non 12 comme l'indique la formule chimique. Ainsi au point de vue de la pression totale, la vapeur d'eau comme l'eau elle-même représente deux atomes et non trois. On voit de plus que tantôt c'est l'une des propriétés qui disparaît, tantôt l'autre; ainsi tandis que l'eau représente deux atomes au point de vue de la pression totale, elle en représente trois au point de vue de la capacité absolue. En dépit des apparences, l'*atome reste donc toujours présent et le même*. Il ne *disparait qu'en apparence*, et non pas du tout en réalité. Sa personnalité, en un mot, ne s'efface jamais que partiellement et temporairement : elle ne fait que se *dissimuler*.

Je pense qu'il est inutile d'entrer dans plus de détails sous tous ces rapports; chaque physicien, chaque chimiste, saura au moment opportun, appliquer les méthodes générales à tel ou tel cas particulier.

J'ai prouvé que l'atome fini et indivisible est un être réel qu'il faut accepter tel quel, et étudier expérimentalement, et non une entité métaphysique, un centre géométrique de force, sur lequel on puisse disserter à l'aise du fond d'un cabinet.

J'ai montré que la somme des atomes des corps occupe un volume immuable, fort considérable, dans les corps liquides et solides. J'ai donné aux chimistes des moyens positifs de reconnaître le nombre réel d'atomes d'une combinaison dans certains cas embarrassants.

J'aurais pu arriver promptement à des développements analytiques remarquables de simplicité et de clarté, si j'avais admis, par exemple, que les atomes ont tous *un même volume* et ne diffèrent qu'en poids spécifique. Mais ce serait là une hypothèse gratuite pour le moment, et probablement fausse.

Dans tous le cours de cet ouvrage, j'ai sans cesse mis des faits

certains en face des résultats de l'analyse, toutes les fois que ceux-ci pouvaient paraître douteux. Je me suis, en un mot, abstenu de toute spéculation proprement dite. Je termine donc de même. La spéculation est superflue alors que quelques monographies de corps spéciaux, exécutées avec la rigueur nécessaire au point de vue expérimental, nous conduiraient rapidement à la certitude la plus absolue.

NOTE ET ADDITION

AU

LIVRE CINQUIÈME.

J'ai dû dans le cours de ce dernier livre éviter de multiplier par trop les exemples numériques et surtout de citer ceux qui n'auraient pas encore un caractère tout-à-fait positif. D'un autre coté pourtant, tout ce qui est relatif à l'ensemble et à la généralisation de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ est tellement important que je ne voudrais pas laisser de doutes dans l'esprit des physiciens là où déjà ces doutes peuvent être dissipés complètement.

Je vais donc donner ici quelques détails de plus pour ce qui concerne le cas particulier de l'eau, et puis étendre les calculs à d'autres corps.

D'après Kopp, la dilatation de l'eau peut être exprimée correctement par les formules suivantes :

entre 50° et 75° $w^{m.3} = 0{,}001 + 0{,}00000005916\,t + 0{,}0000000031849\,t_2 + 0{,}0000000000072848\,t^3$

entre 75° et 100° $w^{m.3} = 0{,}001 + 0{,}00000008645\,t + 0{,}0000000031892\,t_2 + 0{,}0000000000024487\,t^3$

w étant le volume du kilogramme d'eau qui répond à t.

En différentiant et prenant comme exemples la valeur de $\frac{dw}{dt}$ à 60° et à 100°, on trouve :

$$\text{à } 60° \; \frac{dw}{dt} = 0^{m.3},0000005204$$

$$\text{à } 100° \; \frac{dw}{dt} = 0^{m.3},00000079775$$

D'après M. Regnault, nous avons, pour la capacité calorifique vulgaire :

$$\frac{dq}{dt} = 1{,}00564 \text{ à } 60^\circ$$

$$\frac{dq}{dt} = 1{,}013 \quad \text{ à } 100^\circ$$

Il résulte de là :

$$(p + \mathrm{R}) = \frac{425}{10333}\left(\frac{1{,}00564 - 0{,}4}{0{,}00000052004}\right) = 46358^{\text{at.}} \text{ à } 60^\circ$$

$$(p + \mathrm{R}) = \frac{425}{10333}\left(\frac{1.013 - 0{,}4}{0{,}00000079775}\right) = 31606^{\text{at.}} \text{ à } 100^\circ$$

Ces nombres diffèrent peu de ceux que nous avions trouvés en partant des expériences de Despretz.

D'après la loi $\left(\frac{\Theta}{\mathrm{T}}\right)$, nous avons :

$$\frac{46358}{31606} \cdot \frac{372{,}85}{332{,}85} = \frac{w_0 - \Psi}{w_1 - \Psi}$$

Remplaçant w_1 et w_0 par les valeurs 0,00101659 et 0,001042986 données par les formules de Kopp, et résolvant par rapport à Ψ, on trouve :

$$\Psi = 0^{\text{m.3}},00097453$$

Nombre presque identique à celui que nous avions trouvé par une toute autre voie.

Étendons ce mode de calcul au sulfure de carbone.

D'après M. Pierre, on a pour ce corps, de $-34^\circ,6$ à $+59^\circ,6$:

$$w = \frac{0^{\text{m.3}},001}{1{,}2932}\left(1 + 0{,}0011398\,t + 0{,}0000013707\,t^2 + 0{,}000000019123\,t^3\right)$$

d'où il résulte :

$$w = 0^{\text{m.3}},000745481 \qquad \frac{dw}{dt} = 0^{\text{m.3}},00000077786 \text{ à } -30^\circ$$

$$w = 0{,}000830293 \qquad \frac{dw}{dt} = 0{,}00000116781 \quad \text{à } +60^\circ$$

D'après M. Regnault, on a pour la capacité vulgaire :

$$\frac{dq}{dt} = (0{,}235232 + 0{,}000244545\,t)$$

et comme la capacité absolue est :

$$K = 0{,}12532$$

il vient (page 341) :

$$\frac{425}{10333}\left(\frac{\frac{dq}{dt} - K}{\frac{dw}{dt}}\right) = \begin{cases} p + R = 5423^{at.},82 \text{ à } -30^{\circ} \\ p + R = 4387^{at.},92 \text{ à } +60^{\circ} \end{cases}$$

On voit qu'à 60° la pression totale est plus de dix fois moindre pour le sulfide carbonique que pour l'eau.

On a, en partant des valeurs précédentes :

$$\frac{242{,}85}{332{,}85}\left(\frac{4387{,}82}{5423{,}92}\right) = \frac{0{,}000755155 - \Psi}{0{,}000833167 - \Psi}$$

d'où l'on tire :

$$\Psi = 0^{m.3},000642784$$

pour le *volume atomique* de l'unité de poids du sulfure de carbone.

Il est, je pense, inutile d'insister sur l'intérêt scientifique que présenteront de pareils calculs appliqués à d'autres corps, une fois que nous serons parfaitement sûrs de l'exactitude des données expérimentales qui y entrent. L'alcool absolu est, à ce point de vue, un corps qui mériterait d'être étudié en tout premier lieu. En partant des formules de dilatation de Kopp et de la capacité vulgaire indiquée par M. Regnault pour l'alcool à 0°, 20°, 40° et 60° on trouve que, contrairement à ce qui a lieu pour les autres liquides, la pression interne croît avec la température, et que l'on a 4148$^{at.}$, 5392$^{at.}$, 6440$^{at.}$ et 7232$^{at.}$ aux quatre températures indiquées. Malheureusement la difficulté qu'on éprouve à obtenir rigoureusement purs des corps comme l'alcool, l'éther, etc., est un grand obstacle dans ce genre d'étude, et les nombres obtenus jusqu'ici n'ont qu'une valeur relative et ne permettent aucune conclusion correcte.

En admettant comme seulement approximatives les deux valeurs :

$$\Psi = 0^{m.3},00097453 \text{ et } \Psi = 0^{m.3},000642784$$

que nous venons de trouver pour l'eau et le sulfide carbonique, il en résulte déjà très positivement que le volume total des atomes varie d'un corps à un autre, *et que, par conséquent, les volumes atomiques des éléments chimiques réels ne sont pas égaux entre eux.*

En effet, si nous prenons pour unité chimique le kilogramme, on a pour l'oxigène E = 1k,00 ; pour l'eau E = 1k,125 ; pour le sulfide carbonique E = 4k,7732. D'où il résulte, pour le volume de l'équivalent d'eau :

$$0{,}00097453.1{,}125 = 0^{m.3}{,}0010963$$

Pour celui de l'équivalent du sulfide carbonique :

$$0{,}000642784.4{,}7732 = 0^{m.3}{,}00306814$$

On voit que l'expérience et l'analyse mathématique combinées, décident positivement et sans contestation possible une question sur les éléments mêmes de laquelle les philosophes *a priori* se sont disputés à perte de vue. Mais, il faut bien le dire, autant il est facile ici d'arriver à des approximations satisfaisantes, autant il est difficile d'arriver à l'exactitude absolue. Ainsi que le fait fort bien observer M. Regnault (page 286 de son second volume), il est relativement facile d'arriver à déterminer, avec passablement de rigueur, la dilatation d'un liquide pour chaque degré d'élévation de température ; mais il est très difficile de déterminer aussi exactement la quantité de chaleur nécessaire à cette élévation. Et cet élément est indispensable pour connaître Ψ.

Si, comme je le prouve dans le texte, le passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux procède suivant une loi de continuité qui lie ces deux états, il vient évidemment pour le travail total que représente l'évaporation *à pression constante* de l'unité de poids d'un corps liquide :

$$\int (p+R)dv = \int (p_o + R_o)\left(\frac{V_o - \Psi}{v - \Psi}\right) dv$$

En intégrant entre w_o et e_o, ou entre les volumes spécifiques du liquide et de sa vapeur saturée à t et à p, on a :

$$\Phi = (p_o + R)(e_o - \Psi) \text{ log. hyp.} \left(\frac{e_o - \Psi}{w_o - \Psi}\right)$$

En divisant Φ par 425, nous aurons donc la chaleur r que coûte l'évaporation de l'unité de poids du liquide à t_o [1]. Il vient ainsi :

1. Voyez la démonstration plus étendue que j'ai donnée à ce sujet dans la 15e livraison du Cosmos (10 avril 1863).

$$\frac{r\,425}{10333} = \begin{cases} (p_o + R_o)(w_o - \Psi) \log.\ \text{hyp.} \left(\dfrac{p_o + R_o}{p_o + R_1}\right) & \text{(I)} \\ (p_o + R_1)(e_o - \Psi) \log.\ \text{hyp.} \left(\dfrac{e_o - \Psi}{w_o - \Psi}\right) & \text{(II)} \end{cases}$$

$(p_o + R_o)$ et $(p_o + R_1)$ étant les *pressions totales en atmosphères* dans le liquide à t_o et dans sa vapeur saturée.

Si nous appliquons l'équation (II) à l'eau, nous disposons de trois éléments qui méritent toute confiance.

1°. La valeur de r donnée par M. Regnault ; 2°. le volume spécifique e_o donné par la théorie thermo-dynamique ; 3°. le volume w_o donné par Despretz et Kopp.

A 100°, on a $r_o = 536{,}5$, $e_o = 1^{m\cdot3}{,}6553643$, $w_o = 0^{m\cdot3}{,}00104298$

Posant en outre pour Ψ la valeur trouvée plus haut, il vient :

$$5{,}7926311 = (1 + R)^{at.} \log.\ \text{vul.}\ 24167{,}2$$

Il résulte de là :

$$(1 + R) = 1^{at.}{,}3206417$$

Ce nombre est plus fort qu'aucun de ceux que nous ayons trouvés pour la vapeur d'eau à 100° et à 1$^{at.}$ Ainsi que je l'ai dit page 353, ces différences ne prouvent ni des erreurs de calcul, ni des erreurs théoriques : elles dérivent de ce que chaque méthode de calcul considère le corps à un certain point de vue distinct qui peut être correct en lui-même ; elles nous aideront donc par la suite à analyser complètement les diverses forces en jeu dans l'intérieur des corps. Pour le cas particulier, il est clair que si, au point de vue où nous venons de nous placer, la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ est suffisamment approximative et si la valeur $1^{at.}{,}3206417$ est un tant soit peu correcte, nous devrons trouver pour la pression totale de l'eau liquide à 100° une valeur qui s'approchera de celle que nous avons trouvée ci-dessus (ou $31606^{at.}$)

En posant :

$$(1 + R_o) = 1{,}3206417 \left(\frac{1{,}6553643 - 0{,}00097453}{0{,}001042986 - 0{,}00097453}\right)$$

et effectuant les calculs, on a :

$$(1 + R_0) = 31916^{\text{m.}}$$

nombre qui ne diffère que de $\left(\frac{31916 - 31606}{31916}\right) = 0{,}0097$, soit d'un centième, de $31606^{\text{m.}}$

Poussons plus loin la vérification.

Le volume de la vapeur à 60° est :

$$e_0 = 7^{\text{m.3}},67625$$

La pression totale doit y être, par suite :

$$(p_0 + R_1) = 1{,}3206417 \left(\frac{1{,}6553643 - \Psi}{7{,}67625 - \Psi}\right) \frac{332{,}85}{372{,}85}$$

ou :

$$(p_0 + R_1) = 0^{\text{m.}},2546078$$

Et si maintenant encore cette valeur est passablement correcte et si la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ est suffisamment approximative, nous devrons pouvoir calculer la pression totale dans l'eau à 60°. Posons en effet :

$$p_0 + R_0 = 0{,}2346678 \left(\frac{7{,}37625 - \Psi}{0{,}00191659 - \Psi}\right)$$

et remplaçons Ψ par sa valeur 0,00097453 ; il vient :

$$p_0 + R_0 = 46461^{\text{m.}}$$

Le nombre que nous avions trouvé, en partant de la formule de Kopp, est $46358^{\text{m.}}$

Il me semble qu'il est impossible de désirer un accord plus satisfaisant et, par suite, une confirmation plus complète de tout ce que j'ai dit quant à la loi $\frac{\Theta}{T}$.

L'expression rationnelle de la chaleur d'évaporation d'un liquide est donc réellement :

$$r_1 = \frac{10333}{425} (p_1 + R_1)(e_1 - \Psi) \text{ log. hyp.} \left(\frac{e_1 - \Psi}{w_1 - \Psi}\right) \qquad (r_1)$$

Équation à laquelle nous pouvons donner une forme plus générale encore.

Si nous connaissons $(p_0 + R_0)$ pour une température T_0 et un volume e_0, il vient pour $(p_1 + R_1)$:

$$p_1 + R_1 = (p_0 + R_0) \left(\frac{e_0 - \Psi}{e_1 - \Psi}\right) \frac{T_1}{T_0}$$

Substituant cette valeur dans l'équation (r_1), elle devient :

$$r_1 = \frac{10333}{425} (p_0 + R_0)(e_0 - \Psi) \frac{T}{T_0} \text{ log. hyp. } \left(\frac{e_1 - \Psi}{w_1 - \Psi}\right)$$

ou simplement :

$$r_1 = \text{BT log. vul.} \left(\frac{e_0 - \Psi}{w_0 - \Psi}\right) \qquad (r_1)$$

Je ne cite cette nouvelle équation que pour montrer le parti remarquable qu'on pourra tirer un jour de la loi $\frac{\Theta}{T}$ et de toutes ses conséquences ; mais j'ajoute expressément que l'équation précédente ne peut conduire à des résultats généralement corrects, en raison de la non-homogénéité complète de R et, pour le moment, surtout à cause de l'incertitude qui règne encore sur les vraiès valeurs de w et de Ψ. Il suffit ici de très petites erreurs sur $(w - \Psi)$ pour en entraîner de très grandes, soit dans la détermination de r, soit dans celle de e, et si l'on n'y faisait attention, on pourrait être entraîné à croire que l'équation (r_1) est entièrement fausse.

Il est cependant facile de s'assurer, quant aux corps suffisamment bien étudiés déjà, qu'elle est l'expression rationnelle approximative des phénomènes, absolument comme nous l'avons reconnu pour l'équation (I). Prenons encore une fois l'eau comme exemple.

On a pour la vapeur d'eau à 100° :

$$536{,}5 = \text{B } 372{,}85 \text{ log.} \left(\frac{1{,}6553643 - 0{,}00097452}{0{,}00104298 - 0{,}00097452}\right)$$

d'où B = 0,3282779, et par conséquent :

$$r = 0{,}3282779 \text{ T log.} \left(\frac{e - 0{,}00097452}{w - 0{,}00097452}\right)$$

Si l'on résout cette équation par rapport à w, après avoir écrit pour r, et e leurs valeurs respectives à telle ou telle température T, on trouve pour w, c'est-à-dire pour le volume spécifique de l'eau

à T, des valeurs qui ne diffèrent en général que très peu de celles que donne l'expérience directe : ainsi à 200° (ou T = 472°,85) on trouve :

$$w = 0^m,00112$$

valeur assez rapprochée de celle que m'a donnée l'observation.

Pour le sulfure de carbone en vapeur saturée à 60°, on a :

$$82,87 = B\,332,85 \log. \left(\frac{0,225307 - \Psi}{0,000833167 - \Psi}\right)$$

Remplaçant Ψ par sa valeur (provisoire et approximative) 0,000642784 et résolvant par rapport à B, il vient : B = 0,0810478, d'où il résulte pour cette vapeur à une température T :

$$r = 0,0810478\,T \log. \left(\frac{e - 0,000642784}{w - 0,000642774}\right)$$

Si ici nous écrivons pour r et e les valeurs qui répondent à T = 272,85 (ou 0°), nous trouvons :

$$w = 0,000793$$

La valeur admise généralement pour w est 0,000773. On voit qu'ici encore la différence n'est en définitive pas très considérable, et si l'on remarque qu'il peut y avoir des erreurs assez notables sur les valeurs que j'ai admises pour calculer B, tout comme sur celles que j'ai admises pour e à 0°, on en conclura certainement que notre équation :

$$r = BT \log. \left(\frac{e - \Psi}{w - \Psi}\right)$$

est bien l'expression rationnelle, mais seulement *approximative*, des faits. Elle deviendra leur expression *rigoureuse*, lorsqu'on aura su déterminer les composantes de R, et qu'on aura, par conséquent, rendu au facteur B ou $\left(\frac{10333}{425}\right)(p_o + R_1)(e_o - \Psi)\frac{T}{T_o}$ sa vraie valeur, variable alors avec T.

En la prenant pour ce qu'elle est, pour une première approximation rationnelle, l'équation primitive (I) :

$$r_1 = \frac{10333}{425}(p_o + R_o)(w_o - \Psi)\frac{T_1}{T_o} \log. \left(\frac{p_o + R_o}{p_o + R_1}\right)$$

nous montre déjà, sous la forme la plus frappante, la relation intime qui existe entre la chaleur d'évaporation d'un liquide et la pression totale du corps à l'état gazeux et à l'état liquide. A 60°, par exemple, nous avons pour l'eau :

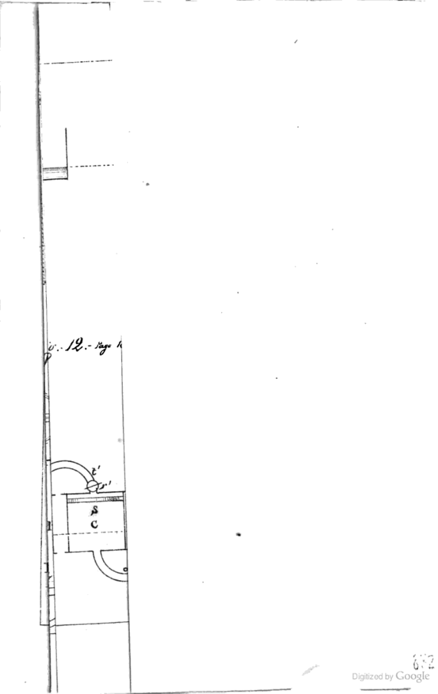
$$R + p = 46358^{at.}$$

et pour le sulfure de carbone seulement :

$$R + p = 4388^{at.}$$

Mais pour l'eau, nous avons $r = 564{,}66$ et pour le sulfure seulement $r = 82{,}87$. On voit que r diminue rapidement avec $(p + R)$, lorsqu'on passe d'un corps à un autre.

TEMP	VOLUME		PRESSION EN ATMOSPHÈRES		
ordinaire	différentiel	spécifique	externe	interne	totale
t.	*u.*	*e.*	*n.*	R.	S.
	EAU.				
0	211,90399	211,907	at. 0,0058967	0,0001842193	at. 0,00608092
20	58,5341	58,835102	0,022883	0,000739788	0,0236228
40	19,706761	19,707769	0,0722348	0,002728984	0,07497378
60	7,675233	7,67625	0,1958351	0,00897197	0,20480707
80	3,588268	3,389297	0,4666357	0,02518125	0,49181695
100	1,6543211	1,6553643	1	0,0645957	1,0645957
120	0,87773005	0,87878866	1,9622168	0,1515365	2,1137533
140	0,49870379	0,49978011	3,57882	0,3308324	3,9096324
160	0,30090256	0,30199821	6,120548	0,6730533	6,7936013
180	0,19063733	0,19177376	9,929454	1,2878731	11,217527
200	0,12608544	0,12722828	15,380215	2,3309493	18,7111643
220	0,085336925	0,0875064	22,882082	4,014793	26,896875
240	0,0613334	0,0623318	32,859456	6,61719	39,476646
	SULFURIQUE.				
0	1,27152	1,27288	at. 0,24262		
20	0,570351	0,57175	0,569461		
40	0,38547	0,28695	1,193474		
60	0,1609246	0,17247	2,26975		
80	0,0918344	0,09344	3,97736		
100	0,0564076	0,05808	6,5175		
120	0,0350625	0,03679	10,15684		
	DE CARBONE.				
0	1,76372	1,7643	at. 0,168303		
20	0,805432	0,8063	0,392143		
40	0,408611	0,4074	0,812539		
60	0,225307	0,2262	1,53225		
80	0,132906	0,1338	2,674382		
100	0,08287	0,0858	4,375197		
120	0,054093	0,0550	6,77472		
140	0,0366683	0,0376	10,005211		
160	0,0256302	0,0266	14,179761		



12.- Page
t'
s'
S
C



